

**Optimierung eines kontinuierlichen Prozesses  
zur Herstellung  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ -basierter supraleitender  
Bandleiter aus chemischen Präkursorenlösungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN**

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

**DISSERTATION**

von

Dipl.-Ing. Wolfram Freitag  
aus Nieder-Olm

Tag der mündlichen Prüfung: 16.04.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernhard Holzapfel

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. Bernhard Holzapfel am Institut für Technische Physik des Karlsruher Instituts für Technologie.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Holzapfel für die Betreuung meiner Arbeit, seine vielen Anregungen und Gespräche sowie sein mir entgegengebrachtes Vertrauen. Die Freiräume, welche mir im Rahmen meiner technischen und wissenschaftlichen Arbeiten gewährt wurden, haben meine persönliche und fachliche Entwicklung sehr unterstützt.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Sauer für die Übernahme der Funktion des Erstgutachters, die mir die Promotion in meiner Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik ermöglicht hat, und seine Unterstützung während dieser Zeit.

Herzlichen Dank auch an Frau Dr. Manuela Erbe. Ihre hervorragende fachliche und persönliche Unterstützung sowie wissenschaftliche Expertise waren unschätzbar wertvoll für den Fortgang und den Erfolg der vorgestellten Untersuchungen während meiner gesamten Promotionszeit.

Ein großer Dank gilt auch meinem Gruppenleiter Herrn Dr. Jens Hänisch für seine wertvolle Unterstützung, insbesondere während der Finalisierung meiner Arbeit.

Für die tatkräftige Hilfe beim Laserschneiden der Proben und bei ihrer Präparation sowie Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop möchte ich mich bei Herrn Dr. Rainer Nast und Frau Dr. Alexandra Jung sowie Frau Karoline Genswein bedanken.

Ebenso danke ich meiner Familie und meiner Partnerin Sandra für ihre Geduld und Unterstützung.

Für meine Eltern

“Probleme kann man niemals mit derselben Denkweise lösen, durch die sie entstanden sind.“

– Albert Einstein

# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und mit keinen anderen als den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt wurde. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht und die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der derzeit gültigen Fassung beachtet.

---

Wolfram Freitag

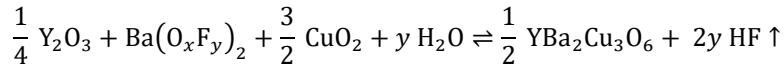
# Kurzfassung

Eine wichtige Eigenschaft für den Einsatz supraleitender Bandleiter in elektrotechnischen Anwendungen ist  $J_{c,s.}(77\text{ K})$ , die kritische Stromdichte ohne externes Magnetfeld ( $B = 0\text{ T}$ : s.f. – *self-field*) bei einer Einsatztemperatur von 77 K, der Siedetemperatur flüssigen Stickstoffs, und im Folgenden als  $J_c$  bezeichnet. Dafür eignen sich insbesondere  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Bandleiter (*REBCO*; engl.: *RE – Rare Earth*; dt.: Metalle der Seltenen Erden), die Hochtemperatursupraleiter (engl.: *High Temperature Superconductor – HTS*) der 2. Generation (2-G HTS). Diese besitzen Werte für  $T_c$ , die Sprungtemperatur beim Übergang in den supraleitenden Zustand, deutlich über 77 K und lassen sich kostengünstiger herstellen als  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  und  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$  (*BSCCO*), die HTS der 1. Generation (1-G HTS). 1-G HTS. Die Herstellung der 1-G HTS erfolgt die im technisch aufwendigen und vor allem teuren Pulver-im-Rohr-Verfahren, da Silber als Hauptbestandteil zwingend notwendig ist. Zudem besitzen sie bei Einsatztemperaturen oberhalb von 77 K deutlich größere Irreversibilitätsfelder  $B_{irr}$ , wodurch sie bei gleicher Einsatztemperatur sowie gleichem äußeren Magnetfeld wesentlich höhere  $J_c$ -Werte erreichen. Für ihre Herstellung wird zunächst auf ein metallisches Substratband mittels eines mehrstufigen Depositionsprozesses eine Schichtarchitektur aus Pufferschichten und der *REBCO*-Schicht aufgebaut. Abschließend wird das Band mit Schutzschichten aus Silber und Kupfer gegen Korrosion und für die elektrische Kontaktierung versehen. Die Pufferschichten dienen zum einen als Diffusionsbarriere und sind zum anderen durch ihre Texturübertragung essentiell für die erforderliche epitaktische Kristallisation der darauffolgenden *REBCO*-Schicht. Die Gewährleistung einer hochgradig biaxialen Textur der *REBCO*-Schicht ist Voraussetzung für hohe  $J_c$ -Werte. Folglich muss die oberste Pufferschicht, der sogenannte *top-layer*, auch die entsprechend hohe Texturgüte aufweisen. Die biaxiale Textur bezieht sich einerseits auf die *out-of-plane*-Orientierung, die sogenannte *c*-Achse der kristallinen *REBCO*-Phase, welche parallel zur Substratnormalen ist ( $c \parallel$  Substratnormale), und andererseits auf die *in-plane*-Orientierung in der *REBCO*-Schichtebene, die sogenannte *a-b*-Ebene. Für die hochgradig biaxiale Textur, d. h. eine hohe Texturgüte für eine quasi-einkristalline Phase, müssen die einzelnen kristallinen Domänen sowohl eine gute *out-of-plane*-Orientierung besitzen, sodass ausschließlich ein *c*-Achsen-orientiertes Wachstum ohne Verkipfung der *c*-Achse zur Substratnormalen vorliegt, als auch eine gute *in-plane*-Orientierung, sodass sie parallel zu den Kanten der *a-b*-Ebene ausgerichtet und nicht zueinander verdreht sind. Allgemein tritt eine schlechte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung auf, d. h. bei einer Verkipfung der *c*-Achse zur Substratnormalen. Zudem dominiert deutlich der Einfluss einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ , weshalb für eine hohe Texturgüte primär das *c*-Achsen-orientierte Wachstum zu forcieren ist.

Bei der Herstellung von *REBCO*-Bandleitern besitzt zur Ausbildung der Schichtarchitektur die Kombination aus physikalischen Depositionsmethoden für die Pufferschichten, i. A. Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: *Physical Vapour Deposition – PVD*), und chemischer Lösungsabscheidung (engl.: *Chemical Solution Deposition – CSD*) für die *REBCO*-Schicht großes techno-ökonomisches Potential. Allgemein erreichen PVD-Verfahren Schichten mit hoher Texturgüte. Nachteilig sind die vergleichsweise niedrige Beschichtungsrate sowie der deutlich größere technische Aufwand und die damit verbundenen Kosten aufgrund des notwendigen Hochvakuums. Ein mögliches PVD-Verfahren ist der IBAD-Prozess (engl.: *Ion Beam Assisted Deposition*), bei dem der Schichtaufbau durch ionenstrahlinduzierte Wachstumsauslese bestimmter Orientierungen erfolgt. Im Vergleich dazu erreicht der CSD-Prozess höhere Beschichtungsraten und benötigt kein Hochvakuum, weshalb er technisch einfacher und kostengünstiger zu realisieren ist. Nachteilig ist die niedrigere Texturgüte. Folglich könnte die im Vergleich zu CSD-Pufferschichten höhere Texturgüte der IBAD-Pufferschichten die *c*-Achsen-orientierte Epitaxie bei der Kristallisation und damit die Stromdichte  $J_c$  der CSD-*REBCO*-Schicht als sogenannte IBAD-CSD-*REBCO*-Schicht verbessern, bei gleichzeitig größerer Produktionsrate und einfacherer Skalierbarkeit gegenüber PVD-Verfahren. Als kostengünstiges und technisch einfach skalierbares CSD-Verfahren eignet sich die metallorganische Deposition (MOD) von Trifluoracetaten (TFA) aus einer Präkursorenlösung, in der die metallorganischen Salze des *RE*-Elements und von Barium sowie von Kupfer in einem Lösungsmittel wie Methanol vorliegen, bekannt als TFA-MOD-Prozess [1, 2]. Bei diesem sogenannten *ex-situ*-Verfahren erfolgen die Abscheidung und das epitaktische Wachstum der Schicht in aufeinanderfolgenden Teilschritten. Für die Abscheidung der CSD-*REBCO*-Schicht

zur Produktion von IBAD-CSD-REBCO-Bandleitern im industriellen Maßstab wird das Rolle-zu-Rolle-Verfahren genutzt. Dafür wird das Band von einer Rolle abgewickelt, mit der Präkursorenlösung beschichtet und jeweils für die Pyrolyse und die Kristallisation, die beiden Schritte der Wärmebehandlung zur Schichtausbildung, durch einen Rohrofen geführt sowie auf der anderen Seite wieder aufgewickelt. In der Regel wird der für die jeweilige Ofenatmosphäre der Pyrolyse und der Kristallisation benötigte Gasstrom axial eingeleitet. Zunächst wird bei der Pyrolyse bei Temperaturen bis maximal  $T \approx 450$  °C der Film zu einer amorphen RE-Ba-O-F-Matrix mit darin fein verteilten nanokristallinen CuO-Partikeln verdichtet. Darauf folgt bei Temperaturen von  $T \approx 600 - 800$  °C die epitaktische Kristallisation der REBCO-Schicht. Dafür eignet sich von den RE-Elementen Erbium (Er) besonders gut, da hohe  $J_c$ -Werte in einem breiten Prozessfenster für die Kristallisationstemperatur realisierbar sind [3], was die Skalierung auf einen längeren Rohrofen technisch vereinfacht. Allgemein lässt sich die Performance von 2-G HTS für den Einsatz im magnetischen Feld, wie z. B. Spulenwicklung, weiter durch Pinning steigern. Das kann durch den Einbau nicht supraleitender Partikel, sogenannte künstliche Pinningzentren (engl.: *Artificial Pinning Centers* – APC), als auch durch die partielle Substitution des RE-Elements durch andere RE-Element, wie z.B. Er, Gd oder Sm, zur Ausbildung einer  $RE_{1-x}RE_{2-x}BCO$ -Phase erfolgen. Sowohl ACPs als auch die partielle Substitution des RE-Elements lässt sich beim CSD-Prozess besonders einfach durch die entsprechende Modifikation der Präkursorenlösung realisieren.

Die atmosphärische Kristallisation verläuft allgemein in Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre ( $N_2$ , Ar) als Trägergasstrom, einem Sauerstoffgehalt von ca. 200 ppm und einem Wasserdampfgehalt von ca. 30 Vol.-% [4, 5] und lässt sich als ein dynamisches Gleichgewicht ausdrücken [6]:



Dabei beginnt die Kristallisation der REBCO-Phase durch Keimbildung (Nukleation) an der Grenzschicht zur Pufferoberfläche und die Wachstumsfront setzt sich unter Beibehaltung der biaxialen Textur durch die gesamte Präkursorschicht hindurch. Dies erfordert den gleichzeitigen Transport von Wasser aus dem Trägergasstrom an die Wachstumsfront und von dort den Abtransport des dabei entstehenden Fluorwasserstoffs (HF) in den Trägergasstrom. Dabei finden Konvektion im Trägergasstrom und zudem Diffusion einerseits durch die Grenzschicht und andererseits zwischen der Filmoberfläche und der Wachstumsfront durch die noch nicht kristallisierte Präkursorschicht statt [7]. Bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten und laminarer Strömung stellt die Diffusion den dominierenden Transportprozess dar. Der limitierende und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Schichtwachstum ist der diffusive Abtransport von HF durch die Grenzschicht in den Trägergasstrom, da eine hohe HF-Konzentration an der Wachstumsfront die Gleichgewichtskonstante aus o. g. Gleichung stark auf die Seite der Edukte verschiebt. Folglich ist bei der atmosphärischen Kristallisation zur Reduzierung der Grenzschichtdicke eine Erhöhung des Trägergasstroms an  $N_2$  bzw. Ar nötig, um durch einen schnelleren Abtransport von HF die Wachstumsrate  $G$  zu steigern. Es zeigt sich, dass die Wachstumsrate  $G$  proportional zum Gesamtvolumenstrom an Gas ist [8, 9]. Dies führt aber neben einer gewissen Limitierung der Wachstumsrate aufgrund nicht beliebig hoher Gasströme einerseits zu einem großen Verbrauch an Gasen hoher Reinheit und andererseits zu einem hohen Energieverbrauch für das Vorheizen dieser großen Gasströme.

Deshalb lassen sich die techno-ökonomischen Vorteile beim Rolle-zu-Rolle-Verfahren zur Produktion von IBAD-CSD-REBCO-Bandleitern durch die Kristallisation der CSD-REBCO-Schicht bei Drücken  $p_{tot}$  unterhalb von Atmosphärendruck  $p_{atm}$  verbessern. In der Theorie der idealen Gase ist der Diffusionskoeffizient  $D$  vom Gesamtdruck  $p_{tot}$  abhängig ( $D \propto 1/p_{tot}$ ), weshalb bei unteratmosphärischem  $p_{tot}$ , verglichen zu  $p_{atm}$ , eine drastische Erhöhung der Filmwachstumsrate oder bei gleicher Filmwachstumsrate ein um den Faktor  $p_{tot}/p_{atm}$  reduzierter Trägergasstrom möglich ist. Zudem kann bei Gesamtdrücken unterhalb des temperaturabhängigen Satt dampfdrucks von Wasser komplett auf Trägergase hoher Reinheit ( $N_2$ , Ar) verzichtet und die Kristallisation kostengünstiger in reiner  $H_2O/O_2$ -Atmosphäre durchgeführt werden. Untersuchungen bestätigen die Annahme, wonach die Wachstumsrate  $G$  umgekehrt proportional zum Gesamtdruck  $p_{tot}$  ist ( $G \propto 1/p_{tot}$ ) [8]. Daraus ergibt sich die Motivation dieser Arbeit, die Kristallisation des *ex-situ*  $BaF_2$ -Prozesses mittels TFA-MOD im unteratmosphärischen Druck durchzuführen. Durch erhöhte Übersättigungsbedingungen aufgrund niedriger Gesamtdrucks liegen an der

Wachstumsfront, verglichen zu Atmosphärendruck, die Werte für die Keimbildungsarbeit mit gewünschtem *c*-Achsen-orientierten Wachstum und mit unerwünschtem *a/b*-Achsen-orientierten Wachstum näher beieinander. Deshalb ist es notwendig, für die Epitaxie das optimale Prozessfenster zu finden, um die für hohe  $J_c$ -Werte essentielle *c*-Achsen-Textur zu gewährleisten und fehlorientiertes Wachstum zu verhindern. Dazu gehören spezifische Prozessparameter wie Kristallisationstemperatur, Sauerstoff- und Wasserpartialdruck, aber auch schwer zu kontrollierende Parameter wie die Oberflächenenergie des Substrats [6]. Es gibt nur wenige Studien zur Optimierung von TFA-MOD-REBCO-Filmen im unteratmosphärischen Druck [10, 11]. Diese erfolgen aber nach der *One-factor-at-a-time*-Methode (OFAT), bei der immer nur ein Parameter geändert wird, während alle anderen konstant gehalten werden. Dies ist zeitaufwändig, da viele Experimente notwendig sind und häufig unvollständig bleiben, da wichtige Prozessparameter oft über Wechselwirkungen miteinander korrelieren, die der OFAT-Ansatz nicht findet. Zudem wurden die Ergebnisse noch nicht von einkristallinen Kurzproben auf metallische Bänder übertragen.

In dieser Arbeit wurden TFA-MOD-ErBCO-Filme mittels Schlitzdüsenbeschichtung fluorarmer Präkursorenlösungen auf technischen IBAD-Substraten mit CeO<sub>2</sub> bzw. Lanthanmanganoxid (LMO) als oberste Pufferschicht hergestellt. Dabei wurden die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse in einem industriellen Ofen und die Kristallisation im unteratmosphärischen Druck in einem Laborofen optimiert. Durch thermische Analyse der Präkursorenlösung wurde das zuvor empirisch entwickelte Zeit-Temperatur-Profil der Pyrolyse bei gleichbleibenden Filmeigenschaften verkürzt und somit eine höhere Produktionsrate erreicht. Die Optimierung der Kristallisation erfolgte mittels *Definitive Screening Design* (DSD), eine Methode der statistischen Versuchsplanung (engl.: *Design of Experiment* – DOE). Dazu wurden Kurzproben aus mittels verkürzten Zeit-Temperatur-Profil pyrolysierten Bändern genutzt. Damit wurden die signifikanten Prozessparameter zur Verbesserung der kritischen Temperatur  $T_c$  und der Filmstruktur hinsichtlich eines forcierten *c*-Achsen-orientierten Wachstums ermittelt, bei gleichzeitig drastischer Reduzierung der Anzahl erforderlicher Versuche. Die quantitative Charakterisierung der Filmstruktur erfolgte durch Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-Ray Diffraction* – XRD). Dafür wurde mittels der Rockingkurve die Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum* – FWHM) der *c*-Achsentextur zur Bestimmung der *out-of-plane*-Orientierung ermittelt. Dies wurde als Kriterium für die strukturelle Qualität im Hinblick auf das epitaktische Wachstum der Filme genutzt. Wie bereits erwähnt, liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ . Die Ergebnisse wurden mit mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgenommenen Bildern verglichen. Als nächster Schritt wurde  $J_c$  erhöht. Innerhalb des untersuchten Bereichs waren sowohl eine niedrige Kristallisationstemperatur als auch ein niedrigerer Gesamtdruck vorteilhaft. Mit dem neuen Prozessfenster konnte auf CeO<sub>2</sub> der resistive  $J_c$ -Wert bei 77 K im Eigenfeld von fast null auf 1 MA/cm<sup>2</sup> erhöht werden. Dies zeigt, dass DSD eine geeignete DOE-Methode zur Optimierung des CSD-Prozesses im unteratmosphärischen Druck ist. Bei der Übertragung auf eine Rolle-zu-Rolle-Kristallisation lässt sich möglicherweise eine drastische Erhöhung der Beschichtungsrate oder bei gleicher Beschichtungsrate wie im atmosphärischen Druck eine Verringerung des Trägergasstroms um den Faktor  $p_{tot}/p_{atm} = 10$  erreichen. Auf LMO waren die FWHM-Werte zur Bestimmung der *out-of-plane*-Orientierung noch kleiner als auf CeO<sub>2</sub>, d. h. die Textur war noch schärfer als auf CeO<sub>2</sub>, jedoch wurde mittels XRD und REM ein signifikanter Anteil an *a/b*-orientierten Körnern festgestellt. Die Thermodynamik der heterogenen Keimbildung könnte eine Erklärung dafür liefern. Vermutlich liegen aufgrund der niedrigeren Grenzflächenenergie, die durch die geringere Gitterfehlanpassung zwischen ErBCO und LMO im Vergleich zu CeO<sub>2</sub> verursacht wird, und folglich höherer Übersättigung die Energiebarrieren für die Keimbildung von *c*- und *a/b*-orientierten ErBCO-Körnern sehr nahe beieinander.

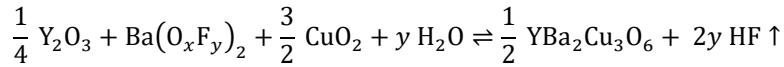
# Abstract

An important property for the use of superconducting tapes in electro technical applications is  $J_{c,s.f.}(77\text{ K})$ , the critical current density without external magnetic field ( $B = 0\text{ T}$ : s.f. – *self-field*) at an operating temperature of 77 K, the boiling temperature of liquid nitrogen, also referred to as  $J_c$  in the following. High-temperature superconductors (HTS) of the 2nd generation (2-G HTS) from the group of  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  compounds (REBCO; *RE* – *Rare Earth*) are particularly suitable for this purpose. These have values for  $T_c$ , the transition temperature at the transition to the superconducting state, well above 77 K. In contrast to the Bi compounds  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  und  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$  (BSCCO), so-called 1st generation HTS (1-G HTS), which have to be produced using a technically complex and because of the high silver usage expensive powder-in-tube process, 2-G HTS are cheaper to produce. They also have significantly larger irreversibility fields  $B_{irr}$  above 77 K, which enables significantly higher critical current densities  $J_c$  at the same operating temperature and the same external magnetic field. The fabrication of their layer architecture, consisting of buffer layers and the REBCO layer, is done by using a multi-stage deposition process on a metallic substrate. Finally, the tape is coated with protective layers of silver and copper to prevent corrosion and for the electrical connection. On the one hand, the buffer layers serve as a diffusion barrier and, on the other hand, their texture transfer is essential for the required epitaxial crystallisation of the subsequent REBCO layer. Ensuring a highly biaxial texture of the REBCO layer is a prerequisite for high values of  $J_c$ . This means that the uppermost buffer layer, the so-called top layer, must also have a correspondingly high texture quality. The biaxial texture refers on the one hand to the out-of-plane orientation, the so-called *c*-axis of the crystalline REBCO phase, which is parallel to the substrate normal ( $c \parallel$  substrate normal), and on the other hand to the in-plane orientation in the REBCO layer plane, the so-called *a-b*-plane. For a highly biaxial texture, i.e. a high texture quality, the individual crystalline domains must have both a good out-of-plane orientation, so that there is only *c*-axis orientated growth without tilting of the *c*-axis relative to the substrate normal, and a good in-plane orientation, so that they are aligned parallel to the *a-b*-plane and are not twisted relative to each other. In general, in-plane orientation with an undesirable preferred orientation in the film plane only occurs in the presence of poor out-of-plane orientation, i.e. with a tilt of the *c*-axis to the substrate normal. In addition, the influence of a poor out-of-plane orientation on the reduction of  $J_c$  clearly dominates, which is why *c*-axis-orientated growth should primarily be promoted.

To fabricate the layer architecture of REBCO coated conductors, the combination of physical deposition methods, in general physical vapour deposition (PVD), and chemical solution deposition (CSD) has great potential for techno-economic advantages. In general, PVD processes achieve coatings with a higher texture quality. However, the disadvantages are the comparatively low coating rate as well as the significantly greater technical effort and the associated costs due to the required high vacuum. One possible PVD process is the IBAD process (Ion Beam Assisted Deposition), in which the layer structure is created by ion beam-induced growth selection of certain orientations. In contrast, the CSD process achieves higher coating rates and does not require a high vacuum, which makes it technically simpler and cheaper to realise. A disadvantage is the comparatively lower texture quality. Consequently, the higher texture quality of the IBAD buffer layers compared to CSD buffer layers could enable better *c*-axis oriented epitaxy and thus better current density  $J_c$  of the CSD REBCO layer, so called IBAD CSD REBCO layer, with a higher production rate and easier scalability compared to the PVD process. A technically simple and scalable CSD process is the metal organic deposition (MOD) of trifluoroacetates (TFA), known as the TFA-MOD process [1, 2], from a precursor solution in which the organometallic salts of the *RE* element and of barium as well as copper are present in a solvent such as methanol. This is an ex-situ process, i.e. the deposition and epitaxial growth of the layer take place in separate and consecutive steps. The reel-to-reel process is used for the deposition of the CSD REBCO layer in the production of IBAD CSD REBCO coated conductors on an industrial scale. The substrate is unwound from a reel, coated with the precursor solution and fed through a tube furnace for pyrolysis and crystallisation, the two steps of the heat treatment for layer formation, and wound up again on the other side. Firstly, during pyrolysis at temperatures of up to  $T \approx 450\text{ }^\circ\text{C}$ , the film is compacted into an amorphous *RE*-Ba-O-F matrix with finely distributed nanocrystalline CuO particles. This is followed by epitaxial

crystallisation of the REBCO layer at temperatures of  $T \approx 600 - 800$  °C. Erbium (Er) is particularly suitable for this process compared to other RE elements, as high values for  $J_c$  can be realised in a wide process window for the crystallisation temperature, which technically simplifies upscaling in a long tube furnace [3]. In general, the performance of 2-G HTS for use in magnetic fields, such as coil windings, can be further enhanced by pinning. This can be achieved by incorporating non-superconducting particles, so-called artificial pinning centres (APC), as well as by the partial substitution of the RE element by other RE elements, such as Er, Gd or Sm, to form a mixed  $RE_{1-x}RE_{21-x}BCO$  phase. Both ACPs and the partial substitution of the RE element can be realised particularly easily in the CSD process by modifying the precursor solution accordingly.

Atmospheric crystallisation generally takes place in an nitrogen or argon atmosphere ( $N_2$ , Ar) as a carrier gas flow, an oxygen content of approx. 200 ppm and a water vapour content of approx. 30 vol.% [4, 5] and can be expressed as a dynamic equilibrium [6]:



Crystallisation of the REBCO phase begins by nucleation at the boundary layer to the buffer surface and the growth front continues through the entire precursor layer while maintaining the biaxial texture. This requires the simultaneous transport of water from the carrier gas stream to the growth front and from there the removal of the resulting hydrogen fluoride (HF) into the carrier gas stream. This involves convection in the carrier gas flow and also diffusion on the one hand through the boundary layer and on the other hand between the film surface and the growth front through the precursor layer that has not yet crystallised [7]. At low gas velocities and laminar flow, diffusion is the dominant transport process. The limiting and thus rate-determining step for layer growth is the diffusive removal of HF through the boundary layer into the carrier gas flow, since a high HF concentration at the growth front strongly shifts the equilibrium constant from the above equation to the side of the reactants. Consequently, in atmospheric crystallisation, an increase in the carrier gas flow of  $N_2$  or Ar is necessary to reduce the boundary layer thickness in order to increase the growth rate  $G$  through a faster removal of HF. It has been shown that the growth rate  $G$  is proportional to the total volume flow of gas [8, 9]. However, in addition to a certain limitation of the growth rate due to the fact that the gas flows cannot be arbitrarily high, this leads on the one hand to a high consumption of high-purity gases and on the other hand to a high energy consumption for preheating these large gas flows.

The techno-economic advantages can be further increased by crystallising the CSD-REBCO layer at pressures  $p_{tot}$  below atmospheric pressure  $p_{atm}$ . Since, in the theory of ideal gases the gas diffusion constant  $D$  depends on the total pressure  $p_{tot}$  as  $D \propto 1/p_{tot}$ , crystallisation at sub-atmospheric pressure enables larger coating rates and consequently higher coating rates or a carrier gas flow reduced by the factor  $p_{tot}/p_{atm}$  compared to atmospheric pressure  $p_{atm}$ . In addition, at total pressures below the temperature-dependent saturated vapour pressure of water, high purity carrier gases ( $N_2$ , Ar) can be completely dispensed with and crystallization can be carried out more cost-effectively in a pure  $H_2O/O_2$  atmosphere. Studies confirm the assumption that the growth rate  $G$  is inversely proportional to the total pressure  $p_{tot}$  ( $G \propto 1/p_{tot}$ ) [8]. This is the motivation for this work to carry out the crystallization of the ex-situ BaF<sub>2</sub> process using TFA-MOD at sub-atmospheric pressure. Due to increased supersaturation conditions at low total pressure  $p_{tot}$ , it is necessary to find the optimum process window for epitaxy in order to ensure the c-axis-oriented texture and to prevent misorientated growth, which is essential for high  $J_c$ -values. This includes specific process parameters such as temperature as well as partial pressure of oxygen and water, but also variables that are hard to control such as the surface energy of the substrate [6]. There are just a few studies reported for processing TFA-MOD REBCO films at sub-atmospheric pressure [10, 11], but these are based on one-factor-at-a-time (OFAT) experiments, where only one potentially important parameter is changed at a time while all others are kept constant. This is very extensive and often incomplete, as significant process parameters are often correlated, which the OFAT approach does not identify. Furthermore, the experiments have not been transferred from single crystals to metallic tapes yet.

TFA-MOD ErBCO films were prepared via slot-die coating of low-fluorine precursor solution on technical IBAD templates with  $\text{CeO}_2$  or lanthanum manganese oxide (LMO) as the top buffer layer. We optimised the reel-to-reel pyrolysis using an industrial furnace and the crystallisation at sub-atmospheric pressure in a lab-scale furnace. First, a detailed thermal analysis of the precursor solution was used to shorten the empirically developed time-temperature profile for the pyrolysis. As a result, a higher production rate was achieved while maintaining the same film properties. For the optimization of the crystallisation, we adopted a novel design-of-experiment (DOE) technique, the Definitive Screening Design (DSD), to identify significant process parameters for improving the critical temperature  $T_c$  and the film structure with regard to improved *c*-axis orientated growth were determined, while at the same time drastically reducing the number of required experiments. For this, we used samples from tapes pyrolysed with the shortened time-temperature profile. The quantitative characterisation of the film structure was carried out using X-ray diffraction (XRD). For this purpose, the full width at half maximum (FWHM) of the *c*-axis texture was determined using the rocking curve. This was used as a criterion for the structural quality with regard to the epitaxial growth of the films. The results were compared with images generated by scanning electron microscopy (SEM). The next step was to increase  $J_c$ . Within the investigated range, a lower crystallization temperature as well as a lower total pressure are beneficial. With the new process window, the self-field critical current density at 77 K was successfully increased from almost zero to  $1 \text{ MA/cm}^2$  on  $\text{CeO}_2$ . This shows that DSD is a suitable DOE approach to optimize the CSD process under low-pressure conditions. If transferred to reel-to-reel crystallisation, drastic enhancement of the growth rate or reduction of the carrier gas flow rate by a factor  $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$  of 10 could be achieved with the same output as in the atmospheric reactor. The results showed that *c*-axis-oriented ErBCO grows homogeneously throughout the film on  $\text{CeO}_2$  buffered tape within the range of optimized parameters. Further analysis by comparing the results with SEM images and XRD indicated even sharper *c*-axis-oriented growth on LMO buffer than on  $\text{CeO}_2$ . However, a significant fraction of *a/b*-oriented grains was discovered. The thermodynamics of heterogeneous nucleation could provide an explanation for this behavior. Due to the lower interface energy caused by the minor lattice mismatch between ErBCO and LMO compared to  $\text{CeO}_2$ , and consequently higher supersaturation, the corresponding energy barriers for nucleation of *c*- and *a/b*-axis-oriented ErBCO grains become very close on LMO.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund	1
1.2 Motivation	2
1.3 Zielsetzung und Gliederung	4
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>6</b>
2.1 Bandleiter auf Basis von Hochtemperatursupraleitern	6
2.2 Eigenschaften von $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Bandleitern	6
2.2.1 Kristallstruktur und supraleitende Eigenschaften	6
2.2.2 REBCO als Typ-II Supraleiter	7
2.3 Herstellung der $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – Bandleiterarchitektur	9
2.3.1 RABiTS-Prozess	10
2.3.2 IBAD-Prozess	11
2.3.3 Pufferschichten	11
2.3.4 HTS-Schicht	11
2.3.5 Schutzschicht	12
2.4 Chemische Lösungsabscheidung der REBCO-Schicht	12
2.4.1 Schlitzdüsenbeschichtung	13
2.5 TFA-MOD-Prozess	14
2.5.1 Pyrolyse	15
2.5.2 Kristallisation	16
2.5.3 Oxidation	17
2.6 Kinetik und Thermodynamik des <i>ex-situ</i> BaF <sub>2</sub> -Prozesses	17
2.6.1 Kristallisation im Rolle-zu-Rolle-Verfahren	17
2.6.2 Kinetik des <i>ex-situ</i> BaF <sub>2</sub> -Prozesses der Kristallisation	18
2.6.3 Thermodynamik des <i>ex-situ</i> BaF <sub>2</sub> -Prozesses der Kristallisation	20
2.6.4 Optimierung der Prozessparameter für das <i>c</i> -Achsen-Wachstum	26
2.7 Statistische Versuchsplanung	28
2.7.1 One-Factor-at-a-time (OFAT)	29
2.7.2 Vollfaktorieller Versuchsplan	29
2.7.3 Teilstufenversuchsplan	29
2.7.4 Definitive Screening Design	30
2.7.5 Vergleich der Methoden und Auswahl des Modells	31
<b>3 Methoden</b>	<b>33</b>
3.1 Substrate und Präkursorenlösungen	33
3.1.1 Substrate	33
3.1.2 Synthese der Präkursorenlösungen	34
3.2 Thermische Analyse	34
3.2.1 Thermogravimetrie	35
3.2.2 Differenzthermoanalyse	35
3.3 Analyse von Textur und Morphologie der Schicht	36
3.3.1 Röntgendiffraktometrie zur Texturanalyse	36
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie zur Analyse der Schichtmorphologie	37
3.4 Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften	38
3.4.1 Induktive Bestimmung von $T_c$ und $J_c$	38
3.4.2 Resistive Bestimmung von $J_c$	39

3.5 Optimierung der Wärmebehandlung .....	40
3.5.1 Thermische Analyse der Pyrolyse.....	40
3.5.2 Verkürzung der Verweilzeit für Kurzproben im Laborofen .....	43
3.5.3 Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen .....	44
3.5.4 Statistische Untersuchung der Kristallisation.....	47
<b>4 Ergebnisse.....</b>	<b>52</b>
4.1 Vergleich der TG-DTA-Messungen mit der Literatur.....	52
4.1.1 Yttriumpropionat .....	52
4.1.2 Bariumtrifluoracetat.....	53
4.1.3 Kupferpropionat.....	54
4.1.4 Ethylcellulose .....	55
4.2 TG-DTA-Untersuchung der YBCO-Lösung im Tiegel .....	56
4.2.1 TG-DTA-Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit den Präkursoren .....	57
4.2.2 Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit der Literatur .....	59
4.3 TG-Untersuchung der YBCO-Lösung auf Kurzproben .....	60
4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profils der Pyrolyse .....	61
4.4.1 Optimierung für Kurzproben im Laborofen und Überprüfung.....	62
4.4.2 Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen und Überprüfung .....	64
4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation.....	67
4.5.1 Ergebnisse und Diskussion der DSD(A)-Versuchsreihe .....	67
4.5.2 Auswertung und Optimierung der DSD(A)-Versuchsreihe .....	73
4.5.3 Ergebnisse und Diskussion der DSD(A)-Optimierung .....	77
4.5.4 Ergebnisse und Diskussion der DSD(B)-Versuchsreihe.....	80
4.5.5 Optimierung der DSD(B)-Versuchsreihe.....	86
4.5.6 Diskussion der Optimierung der Kristallisations mittels DSD .....	88
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>90</b>
<b>6 Literatur.....</b>	<b>92</b>
<b>7 Anhang .....</b>	<b>100</b>

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
1-G HTS	Hochtemperatursupraleiter der 1. Generation
2-G HTS	Hochtemperatursupraleiter der 2. Generation
AE	Auger-Elektronen
af	antiferromagnetisch
APC	<i>Artificial Pinning Center</i> , dt.: künstliche Pinningzentren
Ba-TFA	Bariumtrifluoracetat
BIC	<i>Bayesian-Information-Criterion</i>
Bi-2212	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$
BSCCO	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bzw. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$
BSE	<i>Backscattered Electrons</i> , dt.: rückgestreute Elektronen
CC	<i>Coated Conductor</i> , dt.: beschichteter Supraleiter
cr	center run
CSD	<i>Chemical Solution Deposition</i> , dt.: Chemische Lösungsabscheidung
Cu-Prop	Kupferpropionat
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> , dt.: Chemische Gasphasenabscheidung
DOE	<i>Design of Experiment</i> , dt.: Statistische Versuchsplanung
DSC	<i>Differential Scanning Calorometry</i> , dt.: dynamische Differenzkalorimetrie
DSD	<i>Definitive Screening Design</i>
DTA	Differenzthermoanalyse
EC	Ethylcellulose
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , dt.: Energiedispersive Röntgenspektroskopie
epi	homoepitaktisch
ErBCO	Erbium-Barium-Kupferoxid ( $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , dt.: Halbwertsbreite
HF	Fluorwasserstoff
HTS	<i>High Temperature Superconductor</i> , dt.: Hochtemperatursupraleiter
IBAD	<i>Ion Beam Assisted Deposition</i> , dt.: ionenstrahlgestützte Deposition
int	<i>interface</i> , dt.: Grenzfläche
lat	<i>lateral surface</i> , dt.: Mantelfläche
LMO	Lanthanmanganoxid ( $\text{LaMnO}_3$ )
LTS	<i>Low Temperature Superconductor</i> , dt.: Tieftemperatursupraleiter
LZO	Lanthan-Zirkonium-Oxid
MeOH	Methanol
MOCVD	<i>Metal Organic Chemical Vapour Deposition</i> , dt.: Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung
MOD	Metallorganische Abscheidung
MRT	Magnetresonanztomographie
NiW	Nickel und 5 mol.-% Wolfram
OFAT	<i>One-factor-at-a-time</i> , dt.: experimentelle Vorgehensweise des Änderns eines Faktors nach dem anderen'
PID	<i>Powder in Tube</i> , dt.: Pulver-im-Rohr-Verfahren
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i> , dt.: gepulste Laserdeposition
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> , dt.: Messsystem zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> , dt.: physikalische Gasphasenabscheidung
RABiTS	<i>Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate</i>
RE	<i>Rare Earth</i> , dt.: Metalle der Seldenen Erden
REBCO	<i>Rare-Earth-Barium-Copperoxid</i> ( $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RK	Rocking Kurve

Abkürzung	Bedeutung
RNG	<i>Random Nucleation and Growth</i> , dt.: „statistisch zufällig verteilt Keimwachstumsprozesse im gesamten Volumen der amorphen Zwischenphase“
s.f.	<i>self-field</i> , dt: Eigenfeld
SE	<i>Secondary Electrons</i> , dt.: Sekundärelektronen
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , dt.: Rasterelektronenmikroskopie
sl	supraleitend
SPE	<i>Solid Phase Epitaxy</i> , dt.: Festphasen-Epitaxie
sub	<i>substrate</i> , dt: Substrat
TFA	Tri-Fluor-Acetat
TFA-MOD	<i>Trifluoroacetic Metal-Organic Deposition</i> , dt.: Metallorganische Abscheidung von Trifluoracetaten
TG	Thermogravimetrie
up	<i>upper surface</i> , dt: Oberseite
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , dt.: Röntgendiffraktometrie
YBCO	Yttrium-Barium-Kupferoxid ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )
Y-Prop	Yttriumpropionat
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid

# Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
$A$	Fläche	$m^2$
$a, b, c$	Gitterparameter	$\text{\AA}$
$A_{\text{RK}}$	Fläche unter Rocking Kurve (RK)	$c.p.s \cdot ^\circ$
$A_{\text{RK, norm}}$	Normierte Fläche unter Rocking Kurve (RK)	$c.p.s$
$B$	Magnetische Flussdichte	$T$
$B_{c1}$	unteres kritische Feld	$T$
$B_{c2}$	oberes kritische Feld	$T$
$B_{\text{irr}}$	Irreversibilitätsfeld	$T$
$c_i$	Konzentration von Stoff $i$	$mol/m^3$
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$d_{hkl}$	Gitterabstand	$m$
$d_{\text{HTS}}$	HTS-Schichtdicke	$m$
$E_{\text{krit}}$	Elektrische Feldstärke	$V/m$
$f_0$	Erregerfrequenz	$Hz$
$F_L$	Lorentzkraft	$N$
$f_L$	Lorentzkraftdichte	$N/m^3$
$F_P$	Pinningkraftdichte	$N/m^3$
$F_Z$	Zugkraft	$N$
$\text{FWHM}$	Full Width at Half Maximum	$^\circ$
$G$	Wachstumsrate	$m/s$
$G_V$	Gibbs-Energie	$J$
$H$	Magnetische Feldstärke	$A/m$
$H_0$	Nullhypothese	-
$H_c$	Kritische magnetische Feldstärke	$A/m$
$I$	Elektrischer Strom	$A$
$I_c$	Kritischer elektrischer Strom	$A$
$I_{\text{Spule}}$	Erregerstrom	$A$
$J$	Stromdichte	$A/m^2$
$J_c$	Kritische Stromdichte	$A/m^2$
$J_{c,\text{ind}}$	Induktiv gemessene kritische Stromdichte $J_c$	$A/m^2$
$J_{c,\text{res}}$	Resistiv gemessene kritische Stromdichte $J_c$	$A/m^2$
$k$	Boltzmann-Konstante	$J/K$
$k$	Normierungsfaktor für Sprungtemperatur $T_c$	-
$L$	Leiterlänge	$m$
$\tilde{M}_i$	Molmasse von Stoff $i$	$kg/mol$
$m$	Probenmasse	$kg$
$m_0$	Probenmasse zu Messbeginn	$kg$
$m_c$ bzw. $m_{\text{ab}}$	Effektive Massen bei supraleitender Anisotropie	-
$m_{\text{Faktoren}}$	Anzahl Faktoren	$\mathbb{N}$
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	Wassermassenstrom	$kg/s$
$N$	Anzahl Nukleationskeime	-
$n$	Ordnung des Reflexes	$\mathbb{N}$
$n_B$	Anzahl Beobachtungen	$\mathbb{N}$
$n_i$	Stoffmenge an Stoff $i$	$mol$
$n_{\text{Versuche}}$	Anzahl Versuche	$\mathbb{N}$
$p$	Druck	$Pa$
$P$	Anzahl im Modell enthaltene Parameter	$\mathbb{N}$
$p_{\text{H}_2\text{O},g}$	$\text{H}_2\text{O}$ Partialdruck Gasphase	$Pa$
$p_{\text{H}_2\text{O},i}$	$\text{H}_2\text{O}$ Partialdruck Wachstumsfront	$Pa$
$p_{\text{HF},g}$	Fluorwasserstoff (HF) Partialdruck Gasphase	$Pa$
$p_{\text{HF},i}$	Fluorwasserstoff (HF) Partialdruck Wachstumsfront	$Pa$

Symbol	Beschreibung	Einheit
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck	Pa
$p_s$	Sattdampfruck	Pa
$p_{\text{tot}}$	Gesamtdruck	Pa
$p$ -Wert	Signifikanzwert	-
$Q$	Volumenstrom Präkursorenlösung	$\text{m}^3/\text{s}$
$R^2$	Bestimmtheitsmaß	-
$r_i$	Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Stoff $i$	$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$
$s$	Übersättigung	-
$T$	Temperatur	K
$t$	Standardfehler	-
$\dot{T}$	Heizrampe	K/s
$T_0$	onset-Temperatur	K
$T_c$	Kritische Sprungtemperatur	K
$T_{c,10}, T_{c,50}, T_{c,90}$	Temperatur bei 10%, 50%, 90% der Sprungflanke	K
$T_{c,\text{ind}}$	Induktiv gemessene Sprungtemperatur $T_c$	K
$T_{c,\text{norm}}$	Normierte kritische Sprungtemperatur $T_c$	K
$T_e$	offset-Temperatur	K
$T_{\text{irr}}$	Irreversibilitätstemperatur	K
$T_{\text{Kris}}$	Kristallisationstemperatur	K
$T_{\text{off}}$	Extrapolierte offset-Temperatur	K
$T_{\text{on}}$	Extrapolierte onset-Temperatur	K
$T_{\text{peak}}$	peak-Temperatur	K
$T_{\text{TP}}$	Taupunkt	K
$U_{\beta f}$	Wechselspannungsamplitude	V
$U_{\text{ind}}$	Induziertes Spannungssignal	V
$U_{\text{norm}}$	Normiertes induziertes Spannungssignal	V
$\dot{V}$	Gasstrom	$\text{m}^3/\text{s}$
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserbeladung	$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_i$
$x_i$	Parameter $i$	-
$x_{i,j}$	Einstellung $j$ -ter Faktor für $i$ -ten Durchlauf	-
$X_{\text{Stufen}}$	Anzahl Stufen	N
$y_i$	Zielgröße	-
$y_i$	Beobachteter Wert	-
$\hat{y}_i$	Angepasster Wert	-
$\alpha_0$	Abrikosov-Gitterparameter	m
$\beta_i$	Modellkonstante	-
$\gamma_i$	Freie Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie	$\text{J}/\text{m}^2$
$\delta$	Sauerstoffbeladung	-
$\delta_F$	Filmgrenzschicht	M
$\delta_P$	Schichtdicke Präkursorfilm	M
$\Delta G$	Änderung Gibbs-Energie	J
$\Delta G^*$	Keimbildungsarbeit	$\text{J}/\text{mol}$
$\Delta H$	Änderung Enthalpie	J
$\Delta m$	Massenänderung der Probe	kg
$\Delta S$	Änderung Entropie	$\text{J}/\text{K}$
$\Delta T_c (\Delta T_{c,90-10})$	Temperaturdifferenz $T_{c,10}$ -Wert und $T_{c,90}$ -Wert	K
$\Delta U$	Änderung innere Energie	J
$\Delta V$	Änderung Volumen	$\text{m}^3$
$\Delta \mu$	chemische Potentialänderung	$\text{J}/\text{mol}$
$\varepsilon_i$	Streubereich der Normalverteilung	-
$\theta$	Braggwinkel	°
$\theta_K$	Korngrenzenwinkel	°
$\kappa$	Ginzburg-Landau-Parameter	-
$\lambda$	Wellenlänge	m
$\lambda_L$	London'sche Eindringtiefe	m
$\mu_0$	Magnetische Feldkonstante	$\text{N}/\text{A}^2$

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\mu_i$	Chemisches Potential	$J/mol$
$v$	Zellvolumen	$m^3$
$\xi_i$	Kohärenzlänge	$m$
$\hat{\sigma}^2$	Schätzer Fehlervarianz	-
$\tau_{Kris}$	Kristallisationsdauer	$s$
$\tau$	Verweilzeit	$s$
$\gamma$	Verhältnisparameter effektiver Massen supraleitende Anisotropie	-
$\Phi_0$	Flussquant	$T/m^2$
$\omega$	Kippwinkel	°
$\Phi$	Relative Luftfeuchte	%

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

Grundlage für die Entdeckung des temperaturabhängigen Verschwindens des Restwiderstandes von Quecksilber bei einer Übergangstemperatur, im Weiteren als Sprungtemperatur  $T_c$  bezeichnet, von 4,2 K im Jahr 1911 ist der zweistufige Verflüssigungsprozess von Helium durch *Heike Kamerlingh Onnes* 1908. Damit wurde der Grundstein zur Erforschung der Supraleitung gelegt. Erste supraleitende Filamentleiter wurden auf Basis von Nb-Ti Legierungen ( $T_c = 10,3$  K) entwickelt. Eine technisch wichtige Gruppe sind die sogenannten intermetallischen A-15-Verbindungen ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ) mit ihrer  $\beta$ -W-Struktur (W: Wolfram). Diese Typ-II-Supraleiter benötigen aufgrund ihrer niedrigen  $T_c$ -Werte Einsatztemperaturen unterhalb von 20 K und werden auch als Tieftemperatursupraleiter (engl.: *Low Temperature Superconductor* – LTS) bezeichnet [12]. Die Entdeckung oxidischer Hochtemperatursupraleiter (engl.: *High Temperature Superconductor* – HTS) mit  $T_c$ -Werten teilweise deutlich oberhalb der Siedetemperatur flüssigen Stickstoffs im Jahr 1986 durch *Bednorz* und *Müller* ermöglichte erstmals die wirtschaftlich breite Anwendung der Supraleitung mit im Vergleich zu LTS geringem und kostengünstigem Kühlauflaufwand [13]. Für den Einsatz in energietechnischen Anwendungen sind die Bi-Verbindungen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  (BSCCO), sogenannte HTS der 1. Generation (1-G HTS), und  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO; engl.: *RE – Rare Earth*; dt.: Metalle der Seltenen Erden), HTS der 2. Generation (2-G HTS), von besonderem Interesse. Sowohl BSCCO als auch REBCO sind spröde Keramiken, deren Elementarzellen sich aus mehreren Ebenen aufbauen, sodass sie sich nicht zu Drähten ziehen lassen. REBCO-Bandleiter weisen deutlich größere Irreversibilitätsfelder  $B_{irr}$  auf und erreichen dadurch bei gleicher Einsatztemperatur sowie gleichem äußeren Magnetfeld wesentlich höhere kritische Stromdichten  $J_c$ . Zudem ist ihre Herstellung kostengünstiger. Aus diesen Gründen besitzen REBCO-Bandleiter das Potential in verschiedenen elektrotechnischen Anwendungen, wie supraleitenden Kabeln, Motoren, Generatoren und Magnetfeldspulen, zum Einsatz zu kommen. Für all diese Anwendungen muss gewährleistet sein, dass die Transporteigenschaften (kritischer Strom  $I_c$  bzw. kritische Stromdichte  $J_c$ ) der Bänder auf die entsprechende Anwendung angepasst sind und homogen über die gesamte Bandlänge gewährleistet werden können. Dafür bedarf es eines kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Prozesses, der im Betrieb einerseits kostengünstig und reproduzierbar ist, andererseits durch Optimierung der Prozessparameter die gewünschten Leitereigenschaften erzielt. Die chemische Lösungsabscheidung (engl.: *Chemical Solution Deposition* – CSD) ist derzeit ein wissenschaftlich vielbeachteter Prozess, der dazu imstande ist, die Anforderungen bei der Herstellung supraleitender Bandleiter zu erfüllen. Bei diesem sogenannten *ex-situ*-Verfahren erfolgen die Abscheidung und das epitaktische Wachstum der Schicht in aufeinanderfolgenden Teilschritten.

Für REBCO-Bandleiter mit hohem  $J_c$ -Wert ist die Einstellung einer scharfen biaxialen Textur der kristallinen REBCO-Phase zwingend erforderlich und stellt eine große Herausforderung an den Herstellungsprozess dar. Dabei bezieht sich die biaxiale Textur der einzelnen kristallinen Domänen einerseits auf die *out-of-plane*-Orientierung, sodass ausschließlich ein *c*-Achsen-orientiertes Wachstum ohne Verkippung der *c*-Achse zur Substratnormalen vorliegt, und andererseits auf die *in-plane*-Orientierung in der REBCO-Schichtebene, sodass sie parallel zu den Kanten der *a-b*-Ebene ausgerichtet und nicht zueinander verdreht sind (s. Abbildung 1-1). Dadurch soll eine quasi-einkristalline Phase vorliegen. Allgemein liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ . Dafür wird zunächst auf ein metallisches Substratband mittels eines mehrstufigen Depositionsprozesses eine Pufferschichtarchitektur aufgebaut. Die oberen Pufferschichten dienen als Diffusionsbarriere und sind durch Texturübertrag und Anpassung der Gitterparameter essentiell für das epitaktische Wachstum der kristallinen REBCO-Schicht, die anschließend darauf abgeschieden wird. Folglich muss die oberste Pufferschicht, der sogenannte *top-layer*, die geforderte Texturgüte für die abzuscheidende REBCO-Schicht aufweisen. Abschließend wird das Band noch mit Schutzschichten aus Silber und Kupfer versehen. Diese dienen

einerseits als Schutz gegen Korrosion durch Luft und Feuchtigkeit und andererseits aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit zur späteren Kontaktierung an klassische Kupferleiter.

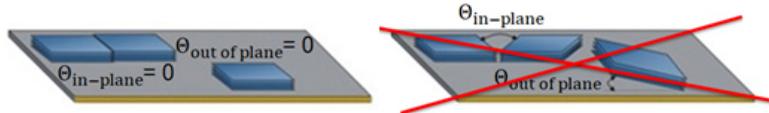


Abbildung 1-1: Veranschaulichung der biaxialen Textur bei der epitaktischen Kristallisation der REBCO-Phase hinsichtlich ihrer *in-plane*-Orientierung in der *a-b*-Ebene und *out-of-plane*-Orientierung parallel zur *c*-Achse (*c* II Substratnormale). Die Einstellung dieser Textur bei der Kristallisation ist essentiell für REBCO-Bandleiter mit hohem  $J_c$ -Wert und stellt eine große Herausforderung an den Herstellungsprozess im Rolle-zu-Rolle-Verfahren dar. Allgemein liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ .

Für die Abscheidung der Schichtarchitektur aus Puffer- und REBCO-Schichten wird in der Regel die gleiche Depositionsmethode angewendet und es gibt je nach verwendetem Substrat verschiedene Verfahren. Auf mittels RABiTS-Prozess (engl.: *Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate*) hergestellten und bereits biaxial texturierten NiW-Substraten wird die Schichtarchitektur heteroepitaktisch aufgebaut, wofür häufig die chemische Lösungsabscheidung (CSD) genutzt wird [14]. Dahingegen wird auf untexturierten Substraten aus Hastelloy oder Edelstahl mittels physikalischer Depositionsmethoden, wie z. B. gepulster Laserdeposition (engl.: *Pulsed Laser Deposition* – PLD), im Hochvakuum das biaxiale Wachstum auf den polykristallinen oder amorphen Substraten durch ionenstrahlinduzierte Wachstumsauslese bestimmter Orientierungen (engl.: *Ion Beam Assisted Deposition* – IBAD) [15, 16] gewährleistet. Für das CSD-Verfahren wird das kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Verfahren in mehreren Durchläufen genutzt. In jedem Durchlauf wird das Band von einer Rolle abgewickelt, mit der entsprechenden Präkursorenlösung (Puffer-, REBCO- oder Schutzschicht) beschichtet und zur Wärmebehandlung für die entsprechende Schichtausbildung durch einen Rohrofen geführt, bevor es schließlich auf der anderen Seite wieder aufgewickelt wird. Dabei ist zu beachten, dass Korngrenzenwinkel des RABiTS-Substrats einen Einfluss auf die Textur der Pufferschichten haben und ab einer bestimmten Größe die Stromdichte der REBCO-Schicht stark absenken [17]. Insgesamt bietet der CSD-Prozess hohe Beschichtungsraten und benötigt kein Hochvakuum, weshalb er technisch einfacher und kostengünstiger zu realisieren ist. Nachteilig ist die vergleichsweise niedrige Texturgüte. Dahingegen haben beim IBAD-Prozess die Korngrenzenwinkel im Metallband keinen Einfluss auf die Textur der Pufferschichten, da die Textur erst in einer Pufferschicht (zumeist MgO) durch einen Ionenstrahl eingestellt wird, wodurch insgesamt eine höhere Texturgüte erreicht werden kann. Dementsprechend besitzt auch die PLD-REBCO-Schicht auf IBAD-Substrat im Vergleich zur CSD-REBCO-Schicht auf RABiTS-Substrat eine höhere Performance für die supraleitenden Eigenschaften. Nachteile sind die niedrige Beschichtungsrate sowie der große technische Aufwand und die hohen Kosten aufgrund des notwendigen Hochvakuums.

## 1.2 Motivation

Aus den o. g. Gründen besitzt die Kristallisation einer CSD-REBCO-Schicht auf IBAD-Substraten großes Potential für die industrielle Rolle-zu-Rolle-Produktion von REBCO-Bandleitern mit verbesserten techno-ökonomischen Merkmalen, wie eine hohe Stromdichte und Produktionsrate sowie einfache Skalierbarkeit bei gleichzeitig geringen Herstellungskosten. Damit sollten sich hochtexturierte und defektarme IBAD-CSD-REBCO-Schichten realisieren lassen (s. Abbildung 1-2). An den dargestellten texturierten Schichten wird auch nochmal die bereits o. g. biaxiale Textur bzgl. der *in-plane*- und *out-of-plane*-Orientierung ersichtlich. Als ein kostengünstiges CSD-Verfahren für hohe Produktionsraten von REBCO-Bandleitern bietet sich der Tri-Fluor-Acetat-Prozess (TFA-Prozess) nach Gupta *et al.* an [1, 2]. Dieser erfolgt mittels metallorganischer Deposition (engl.: *Metal Organic Deposition* – MOD) aus einer Präkursorenlösung als sogenannter TFA-MOD-Prozess. Bei diesem Prozess findet die Ausbildung der kristallinen REBCO-Phase während der Wärmebehandlung in zwei Schritten statt. Auf die Pyrolyse bei Temperaturen bis  $T \approx 450$  °C, bei der der Film zu einer amorphen Matrix, der Präkursorschicht, mit partiell nanokristallinen Bereichen verdichtet wird, folgt bei Temperaturen von  $T \approx 600$  – 800 °C die Kristallisation. Unter den REBCO-Verbindungen eignet sich ErBCO (Er: Erbium) besonders gut, da es im Vergleich zu anderen RE-Elementen hohe kritische Stromdichten  $J_c$  in einem breiten Prozessfenster für die Kristallisationstemperatur erreicht [3].

Dies ist für großtechnische Prozesse vorteilhaft, da es technisch einfacher zu regeln ist. Zudem bietet der TFA-MOD-Prozess die Möglichkeit, mittels unkomplizierter Modifikation der Präkursorenlösung, beispielsweise durch die partielle *RE*-Substitution ( $RE_{1-x}RE_{2-x}BCO$ ) oder durch das Einbringen von Nanopartikeln, die Pinningeigenschaften und damit  $J_c$  in höheren externen Magnetfeldern deutlich zu verbessern.

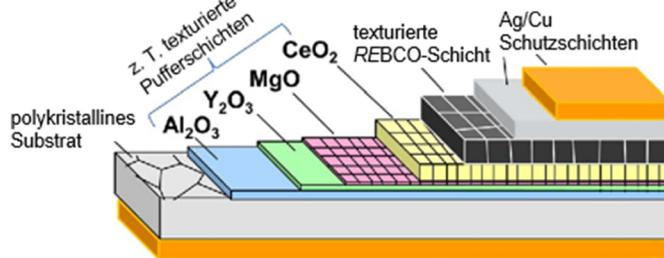
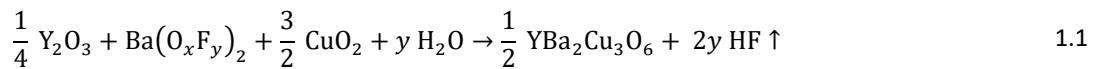


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der Schichtarchitektur eines REBCO-Bandleiters auf untexturiertem Substrat nach [18]. In dieser Arbeit wurde auf IBAD-Pufferschichten die CSD-REBCO-Schicht mittels TFA-MOD-Prozess abgeschieden. Dies ermöglicht hochtexturierte und defektarme IBAD-CSD-REBCO-Schichten. Durch die Kombination der Vorteile beider Depositionsmethoden sollen techno-ökonomische Merkmale, wie eine hohe Stromdichte und Produktionsrate sowie einfache Skalierbarkeit bei gleichzeitig geringen Herstellungskosten, realisiert werden. Die texturierten Schichten verdeutlichen noch einmal die biaxiale Textur bzgl. der *in-plane*- und *out-of-plane*-Orientierung.

Die atmosphärische Kristallisation der REBCO-Phase verläuft unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre ( $N_2$ , Ar), einem Sauerstoffgehalt von ca. 200 ppm und einem Wasserdampfgehalt von ca. 30 Vol.-% [4, 5], wobei der Gasstrom axial eingeleitet wird. Dabei beginnt die Kristallisation der REBCO-Phase durch Keimbildung (Nukleation) an der Grenzschicht zur Pufferoberfläche, danach setzt sich die Wachstumsfront unter Beibehaltung der biaxialen Textur durch die gesamte Präkursorschicht hindurch. Dies erfordert den gleichzeitigen diffusiven Transport von Wasser aus dem Trägergasstrom durch die Grenzschicht an die Wachstumsfront und von dort den Abtransport des dabei entstehenden Fluorwasserstoffs (HF) in den Trägergasstrom, was sich als ein dynamisches Gleichgewicht ausdrücken lässt [6]:



Dabei ist der Abtransport von HF durch die Grenzschicht in den Trägergasstrom der limitierende und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Schichtwachstum. Folglich ist bei der atmosphärischen Kristallisation zur Reduzierung der Grenzschichtdicke eine Erhöhung des Trägergasstroms an  $N_2$  bzw. Ar nötig, um durch einen schnelleren Abtransport von HF die Wachstumsrate zu steigern. Es zeigt sich, dass die Wachstumsrate  $G$  proportional zum Gesamtvolumenstrom an Gas ist [8, 9]. Dies führt aber neben einer gewissen Limitierung der Wachstumsrate aufgrund nicht beliebig hoher Gasströme einerseits zu einem großen Verbrauch an Gasen hoher Reinheit und andererseits zu einem hohen Energieverbrauch durch das Vorheizen dieser großen Gasströme.

In der Theorie der idealen Gase ist die Diffusionskoeffizient  $D$  vom Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  abhängig ( $D \propto 1/p_{\text{tot}}$ ). Deshalb könnte bei der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck  $p_{\text{tot}}$  im Vergleich zu Atmosphärendruck  $p_{\text{atm}}$  entweder die Filmwachstumsrate und damit die Beschichtungsrate drastisch erhöht und somit die Produktionsrate weiter gesteigert oder bei gleicher Filmwachstumsrate der benötigte Trägergasstrom um den Faktor  $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$  reduziert werden. Untersuchungen zeigen, dass die Wachstumsrate  $G$  umgekehrt proportional zum Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  ist und es gilt [8]:

$$G \propto (p_{H_2O})^{1/2} / p_{\text{tot}} \quad 1.2$$

Des Weiteren kann bei Gesamtdrücken unterhalb des temperaturabhängigen Satt dampfdrucks von Wasser komplett auf Trägergase hoher Reinheit, wie z. B. Stickstoff oder Argon verzichtet und die Kristallisation kostengünstiger in reiner  $H_2O/O_2$ -Atmosphäre durchgeführt werden. Daraus ergibt sich die Motivation dieser Arbeit, die Kristallisation mittels TFA-MOD-Prozesses im unteratmosphärischen Druck durchzuführen, um die technisch-ökono-

nomischen Vorteile beim Rolle-zu-Rolle-Verfahren zur Produktion von IBAD-CSD-REBCO-Bandleitern zu verbessern. Der niedrigere Gesamtdruck führt jedoch zu erhöhten Übersättigungsbedingungen an der Wachstumsfront, sodass die Werte für die Keimbildungsarbeit für das geforderte  $c$ -Achsen-Wachstum und für unerwünschte Orientierungen, wie z. B.  $a/b$ -Achsen-Wachstum, nahe beieinanderliegen. Das führt zu einer vermehrten Kristallisation von Körnern mit unerwünschter Orientierung (vgl. Abbildung 1-1). Folglich ist es notwendig, für die Epitaxie das optimale Prozessfenster für die einzelnen Parameter wie Temperatur, Sauerstoff- und Wasserpartialdruck sowie Gasfluss zu ermitteln, um die für hohe  $J_c$ -Werte essentielle  $c$ -Achsen-orientierte Keimbildung zu maximieren und ein fehlorientiertes Wachstum zu verhindern [6]. Bisher gibt es aber nur wenige Untersuchungen zur Kristallisation von TFA-MOD-REBCO-Filmen bei unteratmosphärischem Druck. Diese fanden auch nur für YBCO auf kleinen, einkristallinen Substraten statt, und die Ergebnisse wurden bisher noch nicht auf metallische Bänder übertragen [10, 11]. Darüber hinaus wurde die Optimierung häufig mit Hilfe von OFAT-Experimenten (engl.: *One Factor at a Time*) durchgeführt, bei denen jeweils nur ein Parameter geändert wird, während alle anderen konstant gehalten werden. Diese Art der Optimierung ist zeitaufwändig und oft unvollständig, da wesentliche Parameter, die die endgültige Filmqualität beeinflussen oder bestimmen, oft über Wechselwirkungen miteinander korrelieren. Einerseits findet der OFAT-Ansatz diese Wechselwirkungen nicht, andererseits sind viele Experimente notwendig, um die Prozessbedingungen zu optimieren.

## 1.3 Zielsetzung und Gliederung

Für die Realisierung eines kontinuierlichen *ex-situ* Rolle-zu-Rolle-Prozesses zur Herstellung supraleitender IBAD-CSD-ErBCO-Bandleiter soll zunächst ein Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse erlangt werden. Damit soll eine Optimierung mit dem Fokus auf der Verbesserung der Filmeigenschaften, wie strukturelle Homogenität und kritische Stromdichte  $J_c$ , bei gleichzeitiger Erhöhung der Produktionsrate erfolgen. Dafür ist folgendes zu leisten:

- Herstellung und Optimierung der metallorganischen Präkursorenlösungen im Hinblick auf die Beschichtungseigenschaften auf dem Substratband
- Inbetriebnahme des Rolle-zu-Rolle-Prozesses und der Schlitzdüsenbeschichtung zur Abscheidung der metallorganischen Präkursorenlösung auf dem Substratband sowie Optimierung für ein homogenes Beschichtungsbild
- Optimierung der Wärmebehandlung, d. h. der Pyrolyse und der Kristallisation, des abgeschiedenen Films zur Ausbildung der supraleitenden Schichten mit dem Ziel einer Erhöhung der kritische Stromdichte  $J_c$  und der Produktionsrate mit den Schwerpunkten:
  - Verkürzung des Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen
  - Auffinden optimierter Prozessparameter für die Kristallisation im unteratmosphärischen Druck
- Charakterisierungsverfahren zur Bewertung struktureller und physikalischer Schichtegenschaften: Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), induktive/resistive Transporteigenschaften
- Bauliche Weiterentwicklung der zur Aufgabenerfüllung erforderlichen Anlagen

In dieser Arbeit erfolgte auf einer kommerziellen IBAD-Pufferschichtarchitektur die Abscheidung der CSD-ErBCO-Schicht über den TFA-MOD-Prozess und die Optimierung der Pyrolyse und Kristallisation, die beiden Teilschritte der Wärmebehandlung zur Ausbildung der ErBCO-Phase. Das Ziel war es zum einen, das Rolle-zu-Rolle-Verfahren der Beschichtung und Pyrolyse im industriellen Maßstab in einem 6 m langen Rohrofen zu realisieren. Dafür wurde mittels ausführlicher thermischer Analysen der Präkursorenlösung das empirisch entwickelte Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen bei gleichbleibenden Filmeigenschaften verkürzt, um eine

---

höhere Produktionsrate zu erreichen. Zum anderen wurden die Prozessparameter der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck optimiert, um die o. g. techno-ökonomischen Vorteile gegenüber einer Kristallisation bei Atmosphärendruck zu realisieren. Dafür wurden Kurzproben aus den zuvor mit dem verkürzten Zeit-Temperatur-Profil im Rohrofen pyrolysierten Bandleitern genutzt. Für das Auffinden optimierter Prozessparameter wurde die statistische Versuchsplanung des *Definitive Screening Design* (DSD) angewendet. Dieses bietet die Möglichkeit, sowohl signifikante Parameter sowie deren Wechselwirkungen und ggf. quadratischen Einfluss auf die zu optimierende Größe zu identifizieren und gleichzeitig die Anzahl der erforderlichen Experimente zu minimieren [19].

Nach der Einleitung werden in *Kapitel 2* zunächst grundlegende physikalische und supraleitende Eigenschaften des Hochtemperatursupraleiters  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  vorgestellt. Da in der Literatur der Fokus auf Untersuchungen zu YBCO liegt, wird größtenteils diese Verbindung stellvertretend für die Beschreibung von REBCO und dem in dieser Arbeit genutzten ErBCO herangezogen. Es folgt ein Überblick über die Bandleiterarchitektur von REBCO sowie die für die verschiedenen Herstellungsverfahren relevanten Substrat- und Puffermaterialien. Danach werden prinzipielle Aspekte der chemischen Lösungsabscheidung erläutert und im Besonderen der in dieser Arbeit eingesetzte TFA-MOD-Prozess vorgestellt. *Kapitel 3* beinhaltet einen Exkurs über die wichtigsten kinetischen und thermodynamischen Aspekte während der Kristallisation. Der Fokus liegt dabei auf den für das epitaktische Schichtwachstum essentiellen Bedingungen sowie dem Einfluss der einzelnen Prozessparameter, insbesondere des in dieser Arbeit untersuchten unteratmosphärischen Drucks. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Übersicht über die Ergebnisse wichtiger Untersuchungen aus der Literatur zur Optimierung der Prozessparameter für die Kristallisation hinsichtlich eines forcierten Wachstums mit gewünschter *c*-Achsen-Orientierung. *Kapitel 4* ist der statistischen Versuchsplanung gewidmet. Nach der Vorstellung relevanter Techniken wird speziell auf die in dieser Arbeit genutzten Methode des *Definitive Screening Design* (DSD) eingegangen. In *Kapitel 5* werden die verwendeten Substrate und Präkursorenlösungen sowie die Charakterisierungstechniken vorgestellt. Danach folgen in *Kapitel 6* die Verfahren zur Probenherstellung und Messbedingungen bei der thermischen Analyse der Pyrolyse zur Verkürzung der Verweilzeit sowie der Optimierung der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck mittels DSD. *Kapitel 7* und *Kapitel 8* beinhalten die Experimente, Messreihen und Ergebnisse der thermischen Analyse der Pyrolyse sowie der statistischen Untersuchung der Kristallisation. *Kapitel 9* gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit. Zum Abschluss erfolgt ein Ausblick auf als sinnvoll erachtete weiterführende Untersuchungen, um mit den gewonnenen Erkenntnissen eine weitere Erhöhung der Produktionsrate und Wirtschaftlichkeit sowie Performance der mittels Rolle-zu-Rolle-Prozess hergestellten IBAD-CSD-REBCO-Bandleiter zu realisieren.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Bandleiter auf Basis von Hochtemperatursupraleitern

Die Herstellungsmethode der Typ-II-Supraleiter konnte erfolgreich auf 1-G HTS BSCCO-Bandleiter übertragen werden [20, 21]. Mit dem Pulver-im-Rohr-Verfahren (engl.: *Powder In Tube* – PID) werden zuerst Silberrohre mit einem Vorstufenpulver gefüllt und zu dünnen Röhrchen gezogen. Diese werden gebündelt, ummantelt und wieder gezogen. Abschließend wird das Bündel aus Filamenten mehrfach gewalzt und getempert, bis sich die supraleitende Schicht mit *c*-Achsen-Textur ausgebildet hat [21, 22]. Damit lassen sich heute kilometerlange Bandleiter herstellen, die auch schon in Anwendung sind (Ampacity in Essen, > 1 km, 10 kV) [23]. Die Nachteile von BSCCO-Bandleitern sind zum einen die relativ hohen Materialkosten, da Silber zwingend als Hüllmaterial verwendet werden muss, und zum anderen die geringen Irreversibilitätsfelder  $B_{irr}$ , wie im  $B(T)$ -Phasendiagramm in Abbildung 2-1 zu erkennen ist. YBCO-Bandleiter erreichen wesentlich größere  $B_{irr}$ -Werte bei 77 K als z. B. Bi-2212. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die starke Anisotropie, die zur Aufspaltung der Flussschläuche in sogenannte Punktvortizes (engl.: *Pancake Vortices*) und somit verglichen zu YBCO zu sehr niedrigen  $B_{irr}$ -Werten führt [24]. Aufgrund deutlich stärkerer Van-der-Waals-Kräfte zwischen den *REBCO*-Ebenen lassen sich diese im Vergleich zu BSCCO nicht im PID-Verfahren herstellen, sondern werden auf Metallsubstraten abgeschieden.

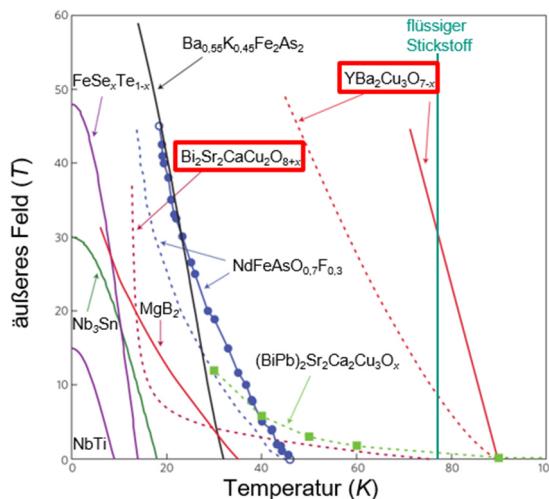


Abbildung 2-1:  $B(T)$ -Phasendiagramm für verschiedene Typen von Supraleitern mit ihren oberen kritischen Feldern  $B_{c2}$  und Irreversibilitätsfeldern  $B_{irr}$  (gestrichelt) [25]. Verglichen mit Bi-2212 erreicht YBCO deutlich größere Werte für  $B_{irr}$  bei 77 K.

### 2.2 Eigenschaften von $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Bandleitern

#### 2.2.1 Kristallstruktur und supraleitende Eigenschaften

Die keramischen Hochtemperatursupraleiter der  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Verbindungen aus der Gruppe supraleitender Kuprate lassen sich allgemein von der Perowskit-Struktur ( $CaTiO_3$ ) ableiten. Diese besitzt die Formeleinheit  $ABX_3$ , bei der die B-Atome oktaedrisch von den X-Atomen umgeben sind. Abbildung 2-2 zeigt diese Schichtstruktur, bei der sich Lagen aus Kupferoxid mit Zwischenschichten der anderen Elemente abwechseln und dabei eine Einheitszelle mit den Gitterparametern  $a \approx 3,83 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3,88 \text{ \AA}$  und  $c \approx 11,681 \text{ \AA}$  ausbilden [26]. Die Kupferoxidebenen besitzen untereinander einen Abstand von ca. 0,3 nm. Dabei ist jedes Kupferion innerhalb seiner Ebene quadratisch von Sauerstoffionen umgeben und es ergibt sich die Formeleinheit  $CuO_2$ . In kristallographischer *c*-Richtung, d.h. senkrecht zu den Schichten, befindet sich über jedem Cu-Ion ein weiteres O-ion (der »Apex-Sauerstoff«), so dass

jedes Cu-Ion mit dem benachbarten O-Ion einen Halboktaeder ausbildet. Zwischen diesen CuO<sub>2</sub>-Ebenen befindet sich das RE-Element. Auf eine CuO<sub>2</sub>-Doppelschicht folgen eine Schicht aus Bariumoxid und CuO. Innerhalb der CuO-Ebene bildet sich entlang der *b*-Richtung eine kettenförmige Abfolge von Cu-O-Cu-O aus, wohingegen dieser Sauerstoff zwischen den Kupferionen entlang der *a*-Richtung fehlt. Wie viele andere Hochtemperatursupraleiter ist auch YBCO ein Lochleiter. Dafür müssen die CuO-Ketten die CuO<sub>2</sub>-Schichten durch Abziehen von Ladungsträgern mit Löchern dotieren, wodurch sich Cooper-Paare durch Fehlelektronen im Valenzband dieser CuO<sub>2</sub>-Ebenen bilden. Bei der Dotierung spielt insbesondere die Sauerstoffbeladung  $\delta$  eine große Rolle, auf den unter Kap. 2.5.3 noch genauer eingegangen wird. Die Cooperpaardichte ist im Wesentlichen auf die CuO<sub>2</sub>-Ebenen beschränkt. Folglich stellen sie die wesentliche Ebene für die Hochtemperatursupraleitung dar. Dies erklärt das anisotrope Verhalten hinsichtlich der weitaus größeren Werte für die Stromdichte  $J_c$  parallel zur *a/b*-Ebene verglichen in *c*-Richtung. Deshalb ist für hohe  $J_c$ -Werte bei der Kristallisation der REBCO-Schicht die Einstellung einer scharfen *c*-Achsen-Textur, d. h. eine *out-of-plane*-Orientierung parallel zu Substratnormalen, zwingend erforderlich. Zudem ist eine *in-plane*-Orientierung parallel zur *a/b*-Ebene nötig, um eine Absenkung von  $J_c$  aufgrund von Korngrenzenwinkeln zu verhindern. Diese Kombination aus *out-of-plane*- und *in-plane*-Orientierung wird als biaxiale Textur bezeichnet (Abbildung 1-1). Allgemein liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ .

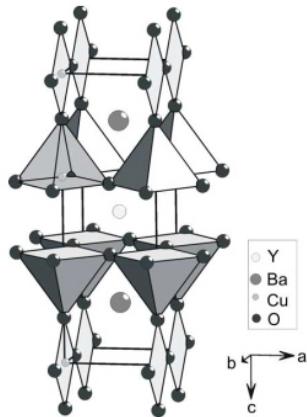


Abbildung 2-2: Kristallstruktur von YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> mit den Gitterparametern  $a \approx 3,83 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3,88 \text{ \AA}$  und  $c \approx 11,681 \text{ \AA}$  [26]. Die Hochtemperatursupraleitung findet hauptsächlich in den CuO<sub>2</sub>-Schichten der *a/b*-Ebene statt.

## 2.2.2 REBCO als Typ-II Supraleiter

Nachfolgend werden die supraleitenden Eigenschaften in einem externen Magnetfeld nach der Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben [12].

REBCO ist ein extremer Supraleiter II. Art, da für den Ginzburg-Landau-Parameter  $\kappa$  nach Gl. 2.1 gilt:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \gg \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 2.1$$

Mit  $\lambda_L$  als London'sche Eindringtiefe des Magnetfelds und  $\xi$  als Kohärenzlänge, für YBCO gilt  $\kappa = 95$  [27].

Supraleiter II. Art zeichnen sich durch zwei kritische Felder aus, das untere kritische Feld  $B_{c1}(T)$  bzw.  $\mu_0 H_{c1}(T)$  und das obere kritische Feld  $B_{c2}(T)$  bzw.  $\mu_0 H_{c2}(T)$  (vgl. Abbildung 2-4). Dabei gilt zwischen magnetischer Flussdichte  $B$  und magnetischer Feldstärke  $H$  der Zusammenhang nach Gl. 2.2:

$$B = \mu_0 H \quad 2.2$$

mit  $\mu_0$  als magnetische Feldkonstante im Vakuum.

Unterhalb des unteren kritischen Magnetfeldes  $B_{c1}(T)$  in der Meissner-Phase verhalten sie sich wie Typ-I-Supraleiter. Für das untere kritische Feld gilt nach Gl. 2.3:

$$B_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} (\ln\kappa + 0,08) \quad 2.3$$

mit  $\phi_0 = h/2e \approx 2 \cdot 10^{-15}$  Tm<sup>2</sup> als Flussquant, das von jeder einzelnen Flusslinie getragen wird.

Bei vollständigem Eindringen des Feldes in den Supraleiter ist das obere kritische Feld  $B_{c2}(T)$  erreicht, und es liegt analog zum Typ-I-Supraleiter der normalleitende Zustand vor. Für  $B_{c2}(T)$  gilt nach Gl. 2.4:

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad 2.4$$

Zwischen  $B_{c1}(T)$  und  $B_{c2}(T)$  dringt das äußere Feld in Form von Flusslinien ein und der Supraleiter befindet sich in einem Mischzustand, der Shubnikov-Phase, die in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt ist. Nach Abrikosov führt das Aufspalten in einen supraleitenden und einen normalleitenden Bereich aufgrund der negativen Oberflächenenergie zwischen diesen beiden Phasen zur Minimierung der freien Enthalpie, weshalb dieser Zustand oberhalb von  $B_{c1}$  angestrebt wird [28].

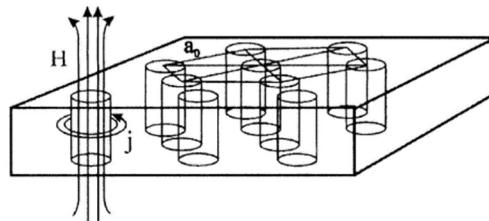


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Shubnikov-Phase, bei der das Magnetfeld in Form von Flusslinien eindringt, die von Abschirmströmen umgeben sind. Im Kern der Flusslinie ist das Material nicht supraleitend und es entsteht eine Grenzfläche zwischen normalleitender und supraleitender Phase. Dies führt zur Minimierung der freien Enthalpie [28].

Ohne Einwirkung äußerer Kräfte ordnen sich die Flusslinien im perfekten Einkristall als hexagonales Gitter, dem Abrikosov-Gitter, mit dem Gitterparameter  $a_0$  nach Gl. 2.5 an.

$$a_0 = 1,075 \sqrt{\frac{\phi_0}{\mu_0 H}} \quad 2.5$$

Das Anlegen eines elektrischen Stroms  $I$  an eine ideal einkristalline YBCO-Probe würde aufgrund der Lorentzkraft  $F_L = B \cdot I \cdot L$  ( $B \perp I$ ,  $L$  = Leiterlänge) zu einer Bewegung der Flussschläuche und damit einhergehend zur Dissipation von Energie im Supraleiter führen. Eine Verankerung, als Pinning bezeichnet, der Flusslinien an Haftzentren (Pinningzentren) ermöglicht verlustfreien Stromtransport. Durch die geringe Kohärenzlänge  $\xi$  der Cooperpaare wirken jedoch schon Punktdefekte (Sauerstoffleerstellen), Liniendefekte (Versetzung) und nicht supraleitende Ausscheidungen in der Größenordnung der Kohärenzlänge  $\xi$  sowie Kleinwinkelkorngrenzen als effektive Pinningzentren. Die obere Grenze für verlustfreien Stromtransport (Depinning-Srodmdichte  $J_c$ ) ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Lorentzkraftdichte  $f_L$  und Pinningkraftdichte  $f_p$ . Diese wird über einen definierten Spannungsabfall pro Längeneinheit (i.A. 1  $\mu$ V/cm) am Supraleiter definiert. Für technische Anwendungen von HTS ist das Auftreten thermisch aktiver Flusslinienbewegung entscheidend. Aufgrund der kleinen Kohärenzlänge  $\xi$  und der großen Eindringtiefe  $\lambda_L$  ist bei hoher Betriebstemperatur die Pinningenergie pro Längeneinheit einer einzelnen Flusslinie klein, die dadurch leicht von ihrem Pinningzentrum gelöst werden kann (thermisch aktiver Kriechen). Abhängig von der Magnetflussdichte verliert das Flussliniengitter ab einer feldabhängigen Temperatur  $T_{irr} < T_c$  seine Scherfestigkeit und ein vollständiges Pinning ist nicht mehr möglich. Wegen der dadurch relativ unabhängigen Bewegung einzelner Flusslinien (Flussfließphase) findet im Bereich  $T_{irr} < T < T_c$  kein verlustfreier Stromtransport mehr statt. Der Mischzustand der Shubnikov-Phase ist im  $B(T)$ -Phasendiagramm in Abbildung 2-4

dargestellt und verdeutlicht  $T_{irr}(B)$  mittels  $B_{irr}(T)$  als sogenannte Irreversibilitätslinie, nur unterhalb derer eine Verankerung des Flussliniengitters und somit verlustfreier Stromtransport möglich ist [29, 30]. Oberhalb der Irreversibilitätslinie  $B_{irr}(T)$  tritt thermisch aktivierte Flussfließen auf und Pinning ist nicht länger wirksam [31].

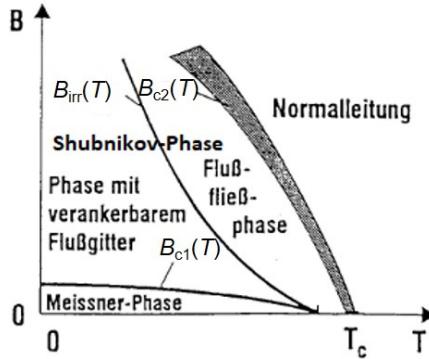


Abbildung 2-4:  $B(T)$ -Phasendiagramm eines Typ-II Supraleiters [31] nur unterhalb der Irreversibilitätslinie  $B_{irr}(T)$  ist eine Verankerung des Flussliniengitters und somit verlustfreier Stromtransport möglich. Oberhalb  $B_{irr}(T)$  verliert das Flussliniengitter seine Scherfestigkeit und thermisch aktivierte Flussfließen tritt auf, d. h. Pinning ist nicht länger wirksam. Aufgrund der dadurch auftretenden Flussfließphase ist im Bereich  $T_{irr} < T < T_c$  kein verlustfreier Stromtransport mehr möglich.

Die Bewegung der Flusslinien lässt sich auch durch den Einbau nicht supraleitender Partikel, sogenannter künstlicher Pinningzentren (engl.: *Artificial Pinning Centers – APC*) [32–35], unterdrücken. Eine weitere Möglichkeit ist die partielle Substitution von Y in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  bzw. des RE-Elements durch andere RE-Element, wie z.B. Er, Gd oder Sm, zur Ausbildung einer  $RE_{1-x}RE_{21-x}BCO$ -Phase [36–40]. Sowohl ACPs als auch die partielle Substitution des RE-Element lässt sich beim CSD-Prozess besonders einfach durch die entsprechende Modifikation der Präkursturenlösung realisieren. Abhängig von Verteilung und Ausdehnung der induzierten Defekte lässt sich das anisotrope Verhalten der kritischen Stromdichte im externen Magnetfeld deutlich reduzieren und erreicht in kleinen Magnetfeldern ein quasi-isotropes Verhalten für  $J_c$ . Zur einfacheren phänomenologischen Beschreibung der supraleitenden Anisotropie führt die Ginzburg-Landau-Theorie verschiedene effektive Massen für verschiedene Raumrichtungen ( $m_c$  bzw.  $m_{ab}$ ) ein. Diese Anisotropie wird dabei über den Parameter  $\gamma$  durch die Verhältnisbildung nach Gl. 2.6 definiert. Für HTS nimmt dieser Werte von  $\gamma > 1$  an, für YBCO gilt  $\gamma \approx 5 – 8$ .

$$\gamma = (m_c/m_{ab})^{\frac{1}{2}} = \lambda_c/\lambda_{ab} = \xi_{ab}/\xi_c = B_{c2}^{IIab}/B_{c2}^{IIC} \quad 2.6$$

Diese hohen Werte bedeuten eine starke Anisotropie vieler Eigenschaften, insbesondere bei den für technische Anwendungen wichtigen Größen des Irreversibilitätsfelds  $B_{irr}$  und der kritische Stromdichte  $J_c$  [30][12, 41]. Dieses Verhalten resultiert aus der charakteristischen Schichtarchitektur und den Abständen zwischen den  $CuO_2$ -Ebenen, was sowohl die London'sche Eindringtiefe  $\lambda_L$  als auch die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge  $\xi$  und somit auch  $B_{c2}$  direkt beeinflusst. Dadurch ergibt sich die verhältnismäßig kleine Kohärenzlänge von  $\xi_c \approx 0,4$  nm in c-Richtung, verglichen mit  $\xi_{ab} \approx 3,1$  nm in den  $a/b$ -Ebenen [42], was schon in der Größenordnung der Gitterparameter von  $a$  und  $b$  liegt. Dies bedeutet, dass sich in den Kupraten die Cooper-Paare nur über wenige Atome erstrecken. Diese sehr kleine Kohärenzlänge ist der Grund für die o. g. notwendige, scharfe *out-of-plane*-Orientierung als Voraussetzung für supraleitende Ströme. Der Abstand zwischen den  $CuO_2$ -Ebenen zweier übereinander angeordneter YBCO-Elementarzellen beträgt mit  $d \approx 0,8$  nm ungefähr den doppelten Wert von  $\xi_c$  bei 0 K. Dennoch besteht zwischen den  $CuO_2$ -Ebenen eine starke Kopplung, weshalb es sich bei YBCO um einen 3D-Supraleiter handelt.

## 2.3 Herstellung der $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – Bandleiterarchitektur

HTS-Bandleiter bauen auf einem metallischen Substrat auf. Darauf werden Pufferschichten, die eigentlichen HTS-Schicht und Schutzschichten abgeschieden (vgl. Abbildung 1-2). Wie schon zu Beginn in der Einleitung be-

schrieben, gibt es zur Abscheidung der Schichtarchitektur aus Puffer- und *REBCO*-Schichten verschiedene Verfahren, die sich hinsichtlich Performance und technischem Aufwand unterscheiden und davon abhängig sind, ob ein bereits texturiertes oder untexturiertes Substrat verwendet wird. Beim RABiTS-Prozess wird auf bereits biaxial texturierten NiW-Substraten die Schichtarchitektur heteroepitaktisch aufgebaut. Hierbei werden das *ex-situ*-Verfahren, d. h. die Abscheidung und das epitaktische Wachstum der Schicht erfolgen in separaten Teilschritten, der chemischen Lösungsabscheidung (engl.: *Chemical Solution Deposition* – CSD) und die Gasphasenabscheidung (engl.: *Chemical Vapour Deposition* – CVD) angewendet [14]. Wird dabei das CSD-Verfahren für die Herstellung der gesamten Schichtarchitektur eingesetzt, handelt es sich um einen sogenannten *all-solution*-Bandleiter. Ein Kompromiss hinsichtlich der höheren Performance von CVD und dem geringeren technischen Aufwand von CSD ist die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (engl.: *Metal Organic Chemical Vapour Deposition* – MOCVD). Auf untexturierten Substraten aus Hastelloy oder Edelstahl erfolgt das biaxiale Wachstum der Schichtarchitektur auf polykristallinen oder amorphen Substraten mittels physikalischer Depositionsmethoden im *in-situ*-Verfahren, d. h. die Schichtausbildung erfolgt direkt bei der Deposition. Entweder wird der Dampfstrahl unter einem schrägen Depositionswinkel mit hoher Rate auf einem ungeheizten Substrat abgeschieden (engl.: *Inclined Substrate Deposition* – ISD) [43–46] oder es erfolgt die ionenstrahlinduzierte Wachstumsauslese bestimmter Orientierungen (engl.: *Ion Beam Assisted Deposition* – IBAD) [15, 16]. Letzteres Verfahren ist dabei weiter verbreitet. Dabei stehen als Beschichtungsmethoden u. a. Sputtern und gepulste Laserdeposition (engl.: *Pulsed Laser Deposition* – PLD), ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: *Physical Vapour Deposition* – PVD) sowie Elektronenstrahlverdampfen und reaktives thermisches Verdampfen zur Auswahl. Am häufigsten verwendet ist das PLD-Verfahren. Für eine hohe Performance der HTS-Schicht eignet sich das PLD-Verfahren auf IBAD-Substraten. Nachteile dabei sind die niedrige Beschichtungsrate und der hohe technische Aufwand aufgrund des notwendigen Hochvakuums. Gegenüber physikalischen Beschichtungsverfahren besitzt das CSD-Verfahren für *all-solution*-Bandleiter auf RABiTS-Substraten einen wirtschaftlichen Vorteil bei der kommerziellen Herstellung langer supraleitender Bänder. Da kein Hochvakuum benötigt wird, ist der apparative Aufwand deutlich geringer. Zudem lassen sich hohe Beschichtungsraten erzielen.

### 2.3.1 RABiTS-Prozess

Beim RABiTS-Verfahren erfährt das Ausgangsmaterial durch starke Kaltverformung eine Deformation von über 95 Vol.-% [47, 48]. Durch den Walzvorgang entsteht eine dünne Metallfolie mit einer Dicke von ca. 100 µm. Nach der Rekristallisation bei ca. 1000 °C und abschließender Abkühlung bildet sich ein Gefüge kristalliner Körner mit der biaxialen {100} {100}-Würfeltextur im Größenbereich von 20 – 100 µm aus [49]. Die Körner sind untereinander sehr gut orientiert und die Winkel der resultierenden Kleinwinkelkorngrenzen sind kleiner 10°, wodurch sich darauf epitaktische Schichten ähnlich wie auf einem Einkristall abscheiden lassen. Zu große Korngrenzwinkel würden die kritische Stromdichte exponentiell abfallen lassen, wie in Abbildung 2-5 zu sehen ist [17].

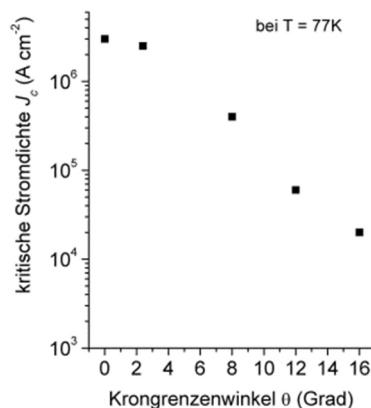


Abbildung 2-5: Exponentieller Abfall der kritischen Stromdichte  $J_c$  in Abhängigkeit vom Korngrenzenwinkel  $\theta_k$  am Beispiel von auf Einkristallen abgeschiedenen YBCO-Schichten [17]

Die erzielbare Texturqualität ist dabei stark abhängig vom Ausgangsmaterial. Hauptsächlich zum Einsatz kommen hierbei die Metalle Kupfer, Nickel und Silber mit ihrer typischen kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur. Nach der bereits genannten Rekristallisation sind sie in reiner Form aber zu weich und daher für den technischen Einsatz ungeeignet. Zudem oxidiert Kupfer unter den Beschichtungsbedingungen zu stark und reine Silbersubstrate sind zu kostenintensiv und damit unwirtschaftlich. Beim Einsatz von Nickel haben sich Nickel-Wolfram-Legierungen mit einem Wolframgehalt von 3 – 10 mol-% zur Härtung etabliert.

### 2.3.2 IBAD-Prozess

Mit dem IBAD-Verfahren lassen sich auf einem untexturierten Substrat, wie z.B. Hastelloy, biaxial texturierte Pufferschichten abscheiden, es entsteht das sogenannte IBAD-Substrat. Dies wird durch den gleichzeitigen Beschuss der Pufferoberfläche mittels eines Ionenstrahls während der Deposition realisiert [16, 50]. Dabei unterdrückt der Ionenstrahl das Wachstum fehlorientierter Kristalle. Dieses Verfahren ermöglicht aber nur relativ langsame Wachstumsraten. Zum Einsatz als Puffermaterialien kommen hierbei YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid) oder GdZrO<sub>7</sub> [51, 52]. Es lassen sich damit aber auch große Substratflächen mit einer homogenen Pufferschicht versehen [53]. Eine deutliche Steigerung der Beschichtungsrate ist durch den Einsatz von Magnesiumoxid (MgO) möglich. Sogenanntes IBAD-MgO bildet bereits bei der Keimbildung auf dem Substrat eine biaxiale Textur aus, indem der Ionenstrahl sämtliches nicht *c*-Achsen-orientiertes Wachstum abtötet [54]. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke erfordert das MgO-IBAD-Verfahren eine mikroskopisch glatte Oberfläche des Metallbands, die sich nur mittels Elektropolitur (elektrochemisches Glänzen) erzeugen lässt.

### 2.3.3 Pufferschichten

Nickel bewirkt als Verunreinigung in YBCO schon in kleinsten Konzentrationen eine signifikante Reduzierung der Sprungtemperatur und der kritischen Stromdichte [55]. Daher sind die oberen Pufferschichten als Diffusionsbarriere zwischen dem nickelhaltigen Substrat und der HTS-Schicht erforderlich. Da das spätere REBCO-Wachstum bei einem gewissen Sauerstoffpartialdruck erfolgen muss, dienen die Pufferschichten auch als Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff. Ansonsten würde das nickelhaltige Substrat sehr stark oxidiieren und das epitaktische Wachstum durch Ausbildung einer NiO-Schicht an der Grenzfläche, bevorzugt in (111)-Orientierung, gestört werden, wodurch es zum Abplatzen der Pufferschicht käme [56]. Deshalb müssen auf dem Metallsubstrat zunächst Pufferschichten wie z.B. CeO<sub>2</sub>, Yttrium-stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> (YSZ), LaZrO<sub>3</sub> (LZO) oder LaMnO<sub>3</sub> (LMO) aufgebracht werden, um eine dichte Diffusionsbarriere für die spätere REBCO-Beschichtung zu erzeugen. Dies geschieht unter reduzierenden Bedingungen, um währenddessen eine Oxidation des Substrates zu vermeiden. Zudem sind diese Pufferschichten essentiell für ein epitaktisches Wachstum durch Texturübertrag und Anpassung der Gitterparameter zur HTS-Schicht. Die Gitterparameter der obersten Pufferschicht müssen in ihrer Oberflächenorientierung ungefähr mit den *a/b*-Achsen der REBCO-Filme übereinstimmen. Das ist notwendig, damit die aus der Gitterfehlpassung resultierende mechanische Verspannungen beim Wachstum der ersten Monolagen klein genug sind, um kein Fehlwachstum hervorzurufen [57].

### 2.3.4 HTS-Schicht

Wie eingangs schon erwähnt, ist es für die Herstellung von REBCO-Dünnsschichten mit hoher Stromdichte notwendig, die Schicht mit einer hochgradig biaxialen Textur auf dem Substrat abzuscheiden. Aufgrund der stark ausgeprägten Anisotropie der Stromdichte ( $a/b \gg c$ ) muss eine hohe Güte der *out-of-plane*-Orientierung, d. h. ein scharfes *c*-Achsen-Wachstum ( $c \parallel$  Substratnormale), gewährleistet werden [58, 59]. Wegen der sehr kleinen Kohärenzlänge  $\xi_{ab}$  der Cooperpaare in der *a/b*-Ebene von ca. 3 nm dürfen zwischen den einzelnen *c*-Achsen-orientierten Körnern weder zu große Korngrenzenwinkel noch Fehlorientierungen auftreten [60], da diese sogenannte Josephsonkontakte bilden, die den Stromtransport in der *a/b*-Ebene mit steigendem Korngrenzenwinkel exponentiell absenken (vgl. Abbildung 2-5) [61, 62]. Deshalb müssen die Filme zusätzlich zur *c*-Achse auch in der

$a/b$ -Ebene eine hinreichend gute *in-plane*-Orientierung aufweisen (vgl. Abbildung 2-7). Für den technischen Einsatz werden kritische Stromdichten von  $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$  ( $T = 77 \text{ K}$ ,  $B = 0 \text{ T}$ ) und Schichtdicken von  $d_{\text{HTS}} > 1 \mu\text{m}$  angestrebt. Eine Erhöhung der kritischen Stromdichte in höheren externen Magnetfeldern ist, wie unter 2.2.2 beschrieben, von den Pinningeigenschaften abhängig.

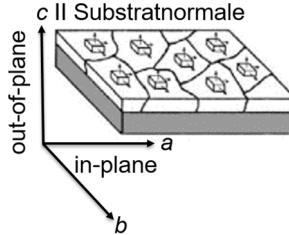


Abbildung 2-6: Veranschaulichung der biaxialen Textur bei der epitaktischen Kristallisation der REBCO-Phase hinsichtlich ihrer *in-plane*-Orientierung in der  $a$ - $b$ -Ebene und *out-of-plane*-Orientierung parallel zur  $c$ -Achse ( $c \parallel \text{Substratnormale}$ ) nach [63]. Die Einstellung dieser scharfen biaxialen Textur bei der Kristallisation ist essentiell für REBCO-Bandleiter mit hohem  $J_c$ -Wert und stellt eine große Herausforderung an den Herstellungsprozess im Rolle-zu-Rolle-Verfahren dar.

### 2.3.5 Schutzschicht

Als letzter Prozessschritt erfolgt das Aufbringen einer Schutzschicht. Diese besteht aus Gründen guter elektrischer Kontaktierbarkeit meist aus Kupfer. Beim lokalen Überschreiten der kritischen Stromdichte im Leiter kommt es zur Ausbildung eines normalleitenden Bereichs, in dem ohmsche Verluste und eine sich hieraus ergebende Wärmeentwicklung (*Quench*) auftreten, die zur Zerstörung des Leiters führen können. Durch Parallelschalten der leitfähigen Schutzschicht mit dem metallischen Substrat können diese lokal auftretenden elektrischen Spannungen abgeführt und der Supraleiter vor Zerstörung geschützt werden. Dabei eignet sich Kupfer mit seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit besonders gut. Zudem stellt es aufgrund der höchsten thermischen Leitfähigkeit unter den Metallen einen idealen thermischen Kontakt zum eingesetzten kryogenen Medium her, wodurch eine effiziente Kühlung gewährleistet wird. Für eine gute Haftung des Kupfers wird auf die HTS-Schicht noch eine leitfähige Silberschicht aufgetragen.

## 2.4 Chemische Lösungsabscheidung der REBCO-Schicht

Auf IBAD-Pufferschichten sollte sich mittels eines CSD-Prozesses die Kristallisation hochtexturierter und defektärmer IBAD-CSD-REBCO-Schichten realisieren lassen. Als ein vergleichsweise kostengünstiges CSD-Verfahren für hohe Produktionsraten von REBCO-Bandleitern bietet sich der Tri-Fluor-Acetat-Prozess (TFA-Prozess) nach *Gupta et al.* an [1, 2]. Dieser erfolgt mittels metallorganischer Deposition (engl.: *Metal Organic Deposition - MOD*) aus einer TFA-Präkursorenlösung als sogenannter TFA-MOD-Prozess. Die Kombination aus IBAD und CSD besitzt großes Potential für ein Verfahren mit verbesserten techno-ökonomischen Merkmalen zur Herstellung von REBCO-Bandleitern wie eine hohe Stromdichte und Produktionsrate sowie einfache Skalierbarkeit bei gleichzeitig geringen und Herstellungskosten. Die chemische Abscheidung aus der Lösung als *ex-situ*-Prozess umfasst mehrere Prozessschritte. Zuerst wird eine metallorganische Präkursorenlösung, für die die Metallsalze in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, auf ein Substrat abgeschieden und anschließend getrocknet. Danach erfolgt eine zweistufige Wärmebehandlung, bei der zunächst die Präkursorschicht unter thermischer Zersetzung zu einer amorphen Matrix umgesetzt wird. Danach erfolgt die Ausbildung der kristallinen Struktur. Abschließend erfolgt durch Oxidation die Umwandlung zur orthorhombischen, supraleitenden Phase. Nachteilig ist der große Massenverlust, der hauptsächlich durch Verdampfung des Lösemittels sowie während der thermischen Zersetzung der organischen Ausgangsstoffe auftritt. Der damit einhergehende Schrumpfungsprozess kann zur Rissbildung führen [64]. Die Deposition von Schichten aus der Lösung erfolgt mittels Rotationsbeschichtung (engl.: *Spin Coating*), Tauchbeschichtung (engl.: *Dip Coating*), Sprühbeschichtung (engl.: *Spray Coating*) [65] oder Druckverfahren, wie Tintenstrahldrucken (engl.: *Ink-jet Printing*) und Schlitzdüsenbeschichtung (engl.: *Slot-die Coating*).

Für die Druckverfahren wird das kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Verfahren (s. Abbildung 2-7).

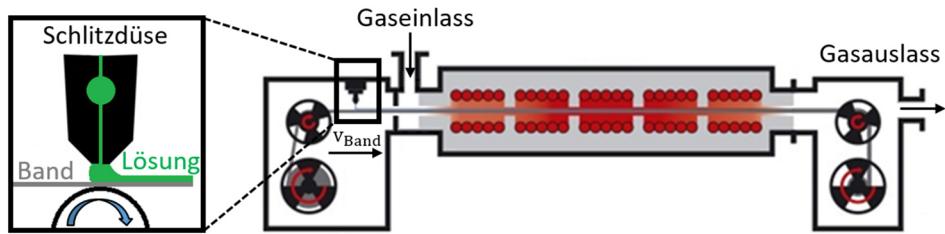


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Verfahrens, bei dem das Band von einer Rolle abgewickelt, mittels Schlitzdüse mit der Präkursorenlösung beschichtet, zur Wärmebehandlung für die Schichtausbildung durch einen Rohrofen geführt und wieder aufgewickelt wird. Zur Herstellung eines *all-solution*-Bandleiters wird das Verfahren für jede Schicht mit der entsprechenden Präkursorenlösung (Puffer-, REBCO- oder Schutzschicht) sowie dazugehörigen Wärmebehandlung wiederholt.

Zur Herstellung eines *all-solution*-Bandleiters wird das Band in jedem Durchlauf von einer Rolle abgewickelt, mit der entsprechenden Präkursorenlösung (Puffer-, REBCO- oder Schutzschicht) beschichtet und zur Wärmebehandlung für die entsprechende Schichtausbildung durch einen Rohrofen geführt, bevor es schließlich auf der anderen Seite wieder aufgewickelt wird. Die Viskosität der Präkursorenlösung lässt sich einfach durch Zugabe geeigneter Additive beeinflussen. Außerdem lassen sich für verbesserte Pinningeigenschaften (vgl. Kap. 2.2.2) sowohl die spätere Zusammensetzung der HTS-Phase mittels partieller Substitution des Metalls der Seltenen Erde ( $RE1_xRE2_{1-x}BCO$ ) als auch das Einbringen von Nanopartikeln unkompliziert durch Synthese unterschiedlicher Präkursorenlösungen einstellen.

## 2.4.1 Schlitzdüsenbeschichtung

Abbildung 2-8 zeigt die prinzipielle Funktionsweise der Schlitzdüsenbeschichtung. Die Beschichtungslösung wird mittels einer Dosierpumpe aus einem Vorratsbehälter in die Düse gefördert, die aus zwei symmetrischen Backen besteht. In einer davon ist eine Verteilerkammer eingearbeitet, in der sich die Flüssigkeit gleichmäßig über die gesamte Beschichtungsbreite verteilt. Durch einen schmalen Schlitz fließt sie unter geringem Druck aus dem Gießer auf die Substratoberfläche. Die Spalthöhe, d. h. der Abstand zum Substrat, beträgt 50 – 200  $\mu\text{m}$ . Die aufgebrachte Masse an Beschichtungslösung ergibt sich aus dem Produkt des geförderten Volumenstroms  $Q$  der Pumpe, der Beschichtungsbreite  $b$  und der Bandgeschwindigkeit  $v$ . Darüber lässt sich dann die Dicke der späteren HTS-Schicht relativ gut einstellen.

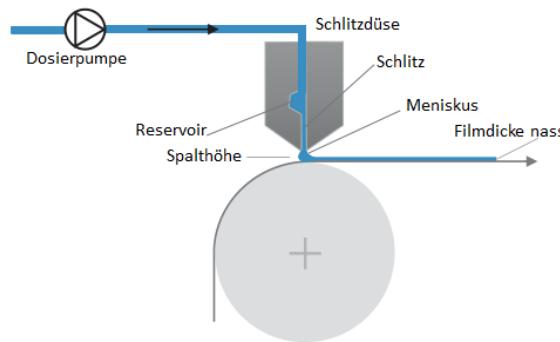


Abbildung 2-8: Funktionsprinzip einer Schlitzdüse nach [66] Die spätere Schichtdicke im Bereich einiger nm bis wenige mm lässt sich einfach über den mittels Volumenstrom aufgebrachten Mengenstrom und die Bandgeschwindigkeit einstellen.

Damit können Schichtdicken im Bereich einiger nm bis wenige mm bei Beschichtungsbreiten von bis zu 4 m erreicht werden. Typische Bandgeschwindigkeiten reichen von 0,1 bis 1000 m/min. Dabei kann eine Schichthomogenität mit einer relativen Abweichung < 1 % erzielt werden, standardmäßig sind es 2 – 5 %. Von übergeordneter Bedeutung für das Beschichtungsergebnis ist die Rheologie der Beschichtungslösung, insbesondere Viskosität, Scherverhalten, Oberflächenspannung und Partikelgehalt. Des Weiteren sind die Schlitzweite und der Abstand

der Düse zum Substrat entscheidend für eine gleichmäßige Beschichtung. Nur innerhalb eines bestimmten Wertebereichs dieser rheologischen und geometrischen Größen bildet sich eine stabile Flüssigkeitsbrücke, der Meniskus, zwischen den Lippen der Düse und dem Substrat aus. Dieser Wertebereich wird als Beschichtungsfenster bezeichnet und kann je nach Rheologie der Flüssigkeit relativ breit oder auch extrem schmal sein. Da sich die Beschichtungslösung bis zum Austritt in einem abgeschlossenen System befindet, ändert sich auch nicht ihre Zusammensetzung über längere Einsatzdauern. Durch den berührungslosen Prozess eignet sich dieses Verfahren auch gut für empfindliche Oberflächen [66].

## 2.5 TFA-MOD-Prozess

Die Verwendung von Trifluoracetat (TFA) bei der metallorganischen Abscheidung ermöglicht die Herstellung von REBCO-Schichten, ohne dass sich dabei  $\text{BaCO}_3$  bildet, das sonst bei Präkursorenlösungen auf Basis von Metall-Carboxylaten entstünde [67, 68].  $\text{BaCO}_3$  ist thermisch sehr stabil und zersetzt sich erst bei Temperaturen oberhalb von  $T \approx 1300$  °C. Solch hohe Kristallisationstemperaturen würden zu einer Degradation der HTS-Schicht durch Sintern und damit einhergehend zu signifikanter Reduzierung der kritischen Stromdichte führen. Zudem könnten die Pufferschichten in diesem Temperaturbereich aufgrund des für die Phasenbildung notwendigen Sauerstoffpartialdrucks weder die Oxidation des Substratbands noch die Diffusion von Nickel aus dem Substrat in die HTS-Schicht vollständig verhindern. Eine Vermeidung der  $\text{BaCO}_3$ -Bildung und damit einhergehende deutliche Reduktion der Kristallisationstemperatur lässt sich mittels des von Gupta *et al.* entwickelten TFA-MOD-Prozesses über die  $\text{BaF}_2$ -Route erreichen [2]. Dieser beruht auf dem von Mankiewich *et al.* entwickelten  $\text{BaF}_2$ -Prozess zur Herstellung von YBCO-Schichten durch Elektronenstrahlverdampfen [69] und setzte erstmals TFA-Präkursoren zur Herstellung von YBCO-Schichten in einem *ex-situ*-Verfahren ein. Dies wird durch den Einsatz von Fluor in Form von Trifluoracetat-Salzen der metallischen Präkursoren ermöglicht, da sich dabei nach Gl. 2.7 anstatt des  $\text{BaCO}_3$  das thermodynamisch stabilere  $\text{BaF}_2$  als Zwischenprodukt bildet [70, 71].



Generell wird zwischen der *full-fluorine*- und *low-fluorine*-Route unterschieden. Während bei der ersten alle Präkursoren als TFA-Salze vorliegen, ist dies bei der zweiten nur bei einem Präkursor der Fall und die anderen liegen in Form fluorfreier Salze, z.B. als Acetate oder Propionate, vor. Je niedriger der Fluoranteil im Prozess ist, desto geringer ist auch die bei der Pyrolyse und Kristallisation freigesetzte Menge an Fluorwasserstoff (HF). Ein zu schnelles Ausgasen großer HF-Mengen begünstigt hohe mechanische Spannungen an der Oberfläche, was zur Rissbildung und somit zu einer starken bis vollständigen Reduzierung der kritischen Stromdichte führt. Aus diesem Grund werden bei der *full-fluorine*-Route sehr geringe Heizraten sowie sehr lange Pyrolysezeiten genutzt. Mittels *low-fluorine*-Route kann der Anteil an Fluor um bis zu 80 mol.-% reduziert werden, was nicht nur stark verkürzte Pyrolysezeiten [72–74], sondern auch weniger Wachstumsfehler [75] bei gleichzeitig größeren Schichtdicken von  $d_{\text{HTS}} \approx 1 \mu\text{m}$  ermöglicht [76]. In Abbildung 2-9 ist die morphologische Entwicklung der Schicht während der Wärmebehandlung des TFA-MOD-Prozesses zur Ausbildung der kristallinen REBCO-Phase dargestellt.

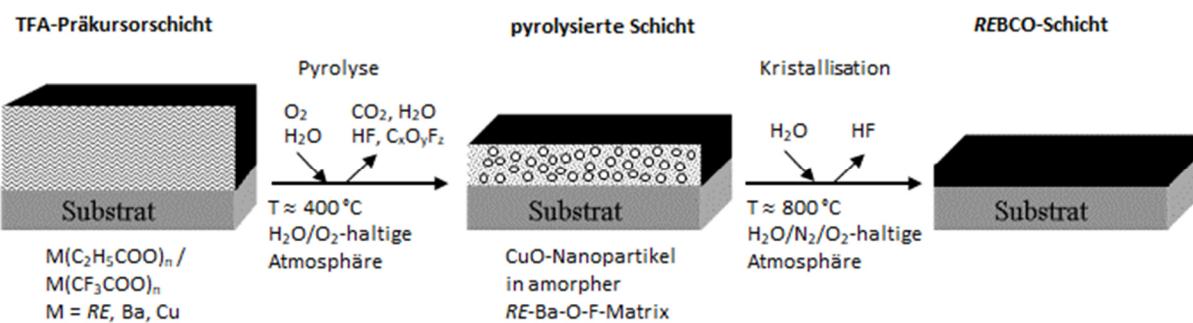


Abbildung 2-9: Morphologische Entwicklung der TFA-Präkursorschicht während der Wärmebehandlung des TFA-MOD-Prozesses zur Ausbildung der kristallinen REBCO-Schicht über die beiden Schritte Pyrolyse und Kristallisation nach [63, 77]

Diese unterteilt sich in zwei Schritte, einen bei niedrigeren und einen bei höheren Temperaturen. Nach der Abscheidung der TFA-Präkursorschicht werden während der *Pyrolyse* bei Temperaturen bis  $\approx 450$  °C in sauerstoffreicher und feuchter Atmosphäre die organischen Bestandteile vollständig verbrannt, während gleichzeitig der Film zu einer amorphen oder partiell nanokristallinen Schicht verdichtet wird. Bei höheren Temperaturen im Bereich von  $T \approx 600 - 800$  °C läuft unter weiterer Verdichtung die *Kristallisation* der Schicht ab [64].

### 2.5.1 Pyrolyse

Abbildung 2-10a zeigt das TG-DSC-Profil bei der Pyrolyse. Bis zu Temperaturen  $< 100$  °C verdampfen die organischen Lösungsmittel, was kaum zum Masseverlust beiträgt (Temperaturbereich I). Bei Verwendung von Cu-TFA muss die Zugabe von Wasserdampf allerdings schon ab Temperaturen von ca. 100 °C geschehen, um eine Sublimation, bei der sich Cu-TFA durch Hydrolyse ( $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})\text{OH}$ ) zersetzt, zu unterdrücken [67]. Im Temperaturbereich II von  $T \approx 100 - 250$  °C erfolgen während der Verdampfung koordinierter Lösemittelmoleküle und der Zersetzung der Trifluoracetate sowie der anderen organischen Anionen der Metallsalze vielseitige Umlagerungen innerhalb der Schicht. Dies führt unter moderatem Masseverlust zu einer Halbierung der Schichtdicke. Aus diesem Grund erfolgt die Aufheizung in diesem Temperaturbereich für eine *full-fluorine*-Präkursorenlösung bei geringen Heizraten, um induzierte Spannungen zu reduzieren und damit Rissbildung zu vermeiden (vgl. Abbildung 2-10b). Im Temperaturbereich III von  $T \approx 250 - 350$  °C findet durch die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Zersetzungprodukte der größte Masseverlust ( $\Delta m \sim 60$  m.-%) statt. Dabei ist es wichtig, eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu gewährleisten, da sich verbleibende Kohlenstoffrückstände an den Korngrenzen der späteren kristallinen HTS-Schicht ablagern und damit zu einer drastischen Absenkung von  $J_c$  führen [78].

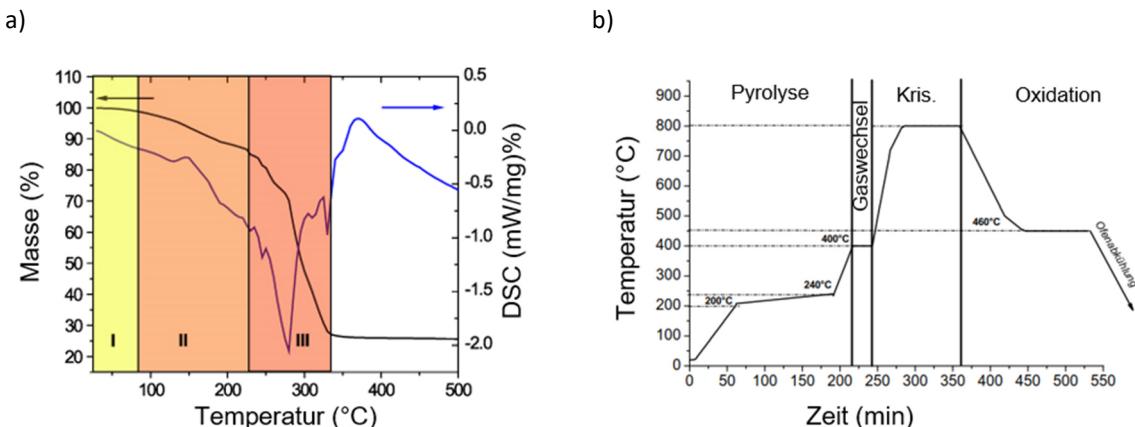
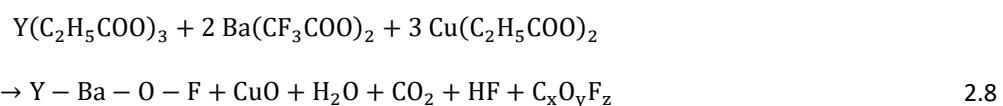


Abbildung 2-10: a) TG-DSC Profil der Pyrolyse beim TFA-MOD-Prozess, das sich in drei charakteristische Temperaturbereiche einteilen lässt [79] b) Temperaturprofil der Wärmebehandlung bei der Pyrolyse, Kristallisation und Oxidation einer *full-fluorine*-Präkursorenlösung [80] Im Temperaturbereich von 200 – 240 °C (vgl. Temperaturbereich II) liegt eine deutlich geringere Heizrate vor, um induzierte Spannungen zu reduzieren und damit Rissbildung zu vermeiden.

Die während der Pyrolyse der *full-fluorine*-Präkursorenlösung entstehende amorphe Schicht besteht aus den Oxyfluoriden von Ba und RE (RE-Ba-O-F-Matrix) und darin fein verteilten nanokristallinen CuO-Partikeln. Es finden dabei eine Vielzahl von z. T. gleichzeitig ablaufenden Reaktionen statt [79]. Für den Gesamtprozess der Pyrolyse kann Gl. 2.8 als eine schematische und stöchiometrisch nicht ausgeglichene Bruttoreaktion betrachtet werden, da noch nicht alle Teilreaktionen im Detail geklärt sind [77, 81].



Bei einer Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse mit axial eingeleitetem Gasstrom stellt sich aufgrund der dabei entstehenden Reaktionsprodukte wie HF und  $\text{C}_x\text{O}_y\text{F}_z$  entlang des Bandes ein Konzentrationsgradient in der Atmosphäre ein. Für

gewöhnlich erfolgt die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse direkt auf die Beschichtung und das Temperatur-Profil im Rohrofen ist ansteigend. Dem Ofeneintritt ist noch ein Trocknungsschritt vorgelagert, bei dem der Großteil des Lösungsmittels verdampft und abgesaugt wird, damit es nicht in den Rohrofen gelangt. Danach verbleibt ein fast trockener und hochviskoser Film auf dem Band. Um ein schnelles Trocken der deponierten Schicht durch den heißen Gasstrom und damit Rissbildung zu verhindern, erfolgt die Pyrolyse im Gas-Gleichstrom, demzufolge steigt der Konzentrationsgradient entlang der Bandlaufrichtung an (Abbildung 2-11).

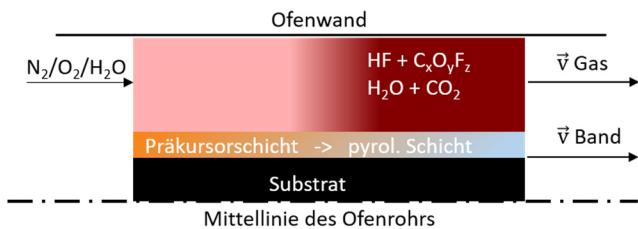
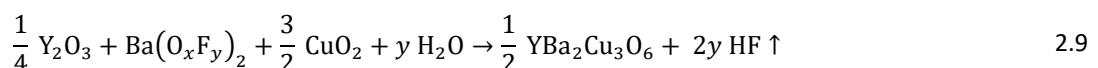


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Konzentrationsgradienten entlang der Bandlaufrichtung bei der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse. Das Prozessgas ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) wird axial im Gleichstrom eingeleitet, somit steigt die Konzentration der bei Pyrolyse entstehenden Reaktionsprodukte ( $HF$ ,  $C_xO_yF_2$ ) entlang der Bandlaufrichtung, d. h. mit dem Prozessfortschritt.

## 2.5.2 Kristallisation

Die Kristallisation der REBCO-Phase verläuft bei Temperaturen bis  $\approx 800$  °C unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre und einem temperaturabhängigen Sauerstoffgehalt von 50 – 4000 ppm sowie einem Wasserdampfgehalt von ca. 30 Vol.-% [4, 5]. Dabei findet die Bildung von tetragonalem  $REBa_2Cu_3O_6$  durch Reaktion der fluorhaltigen Vorläuferverbindungen (Oxyfluoride,  $BaF_2$ ) mit Wasser unter Freisetzung von Fluorwasserstoff statt. Wie bereits bei der Pyrolyse beschrieben, müssen dabei auf Seite der Edukte die Metalle nicht als diskrete kristalline Phase vorliegen, sondern können eine Art amorphe Y-Ba-O-F-Matrix mit darin fein verteiltem  $CuO$  ausbilden [82, 83]. Gl. 2.9 zeigt dafür die Modellreaktion [7, 10].



Die Reaktion erfordert den gleichzeitigen Transport von Wasser in den Film hinein und die Ausgasung von HF aus dem Film heraus. Dabei beginnt die Kristallisation der REBCO-Phase durch Keimbildung (Nukleation) an der Grenzschicht zur Pufferoberfläche und setzt sich unter Beibehaltung der biaxialen Textur durch die gesamte Präkursorschicht, die sich um ca. 50 % reduziert, bis zur Filmoberfläche fort. Abbildung 2-12 zeigt dafür die schematische Schichtentwicklung [70].

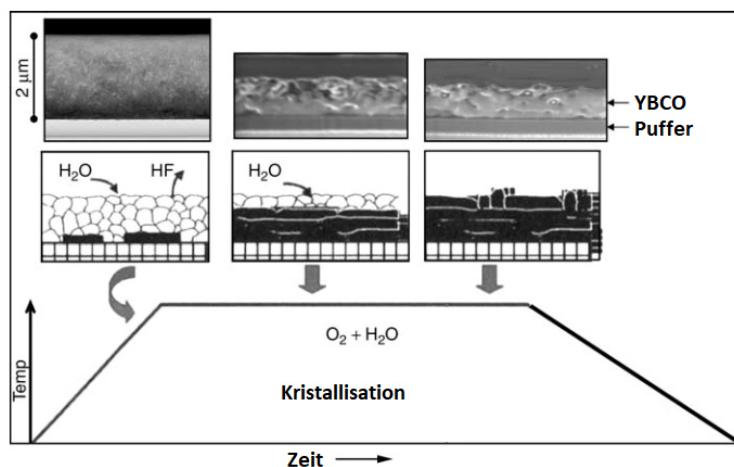


Abbildung 2-12: REM-Aufnahmen des Querschnitts und schematischer  $H_2O/HF$ -Transport zur Veranschaulichung der Schichtentwicklung bei der Kristallisation von YBCO während des Prozessfortschritts [70]. Dabei wird die Schichtdicke um ca. 50 % reduziert.

In Kap. 2.6 wird darauf genauer eingegangen. Die entscheidenden Prozessparameter für eine vollständige Kristallisation der REBCO-Schicht sind die Temperatur, die Gesamtzeit der Wärmebehandlung, welche proportional zur Schichtdicke ist, sowie der Wassergehalt [84]. Für eine 300 nm dicke YBCO-Schicht bspw. beträgt die Kristallisationsdauer ca. 60 min bei 780 – 800 °C bei einer Sauerstoffkonzentration von ca. 200 ppm. Auch bei der Rolle-zu-Rolle-Kristallisation mit axial eingeleitetem Gasstrom entsteht ein Konzentrationsgradient entlang des Bandes (s. Kap. 2.6).

### 2.5.3 Oxidation

Nach der Kristallisation liegt im Fall von Yttrium die nichtsupraleitende, tetragonale YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Phase mit  $\delta = 1$  vor (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>), die ein antiferromagnetischer Isolator ist. Nach Abkühlung unter Stickstoffatmosphäre auf Temperaturen von  $T \approx 450 - 500$  °C kommt es in trockener Sauerstoffatmosphäre [85] zur Beladung mit Sauerstoff, d. h. die Werte für  $\delta$  nehmen ab. Abbildung 2-13a zeigt das Temperatur- $\delta$ -Phasendiagramm für die kritische Sprungtemperatur  $T_c$  und die Néel-Temperatur  $T_N$ . Für  $\delta = 1$  fehlen die Sauerstoffionen in *b*-Richtung der CuO-Ebene und demzufolge auch die Cu-O-Ketten. YBCO liegt in der nichtsupraleitenden tetragonalen YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phase vor, die ein antiferromagnetischer (af) Isolator ist. Die antiferromagnetische Ordnung setzt dabei unterhalb der Néel-Temperatur von ca. 500 K ein [12]. Für abnehmende Werte von  $\delta$  ordnet sich der Sauerstoff in den entstehenden Cu-O-Ketten an und bei  $\delta \approx 0,6$  erfolgt der Übergang in die stabile, orthorhombische und supraleitende (sl) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Phase, die im normalleitenden Zustand metallisches Verhalten zeigt [86]. Hierbei ist die Sprungtemperatur  $T_c$  stark abhängig von der Sauerstoffbeladung  $\delta$  der CuO-Ketten [87]. Für YBCO durchläuft  $T_c$  bei  $\delta \approx 0,06$  (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,94</sub>) ein Maximum, wie in Abbildung 2-13b verdeutlicht ist [88].

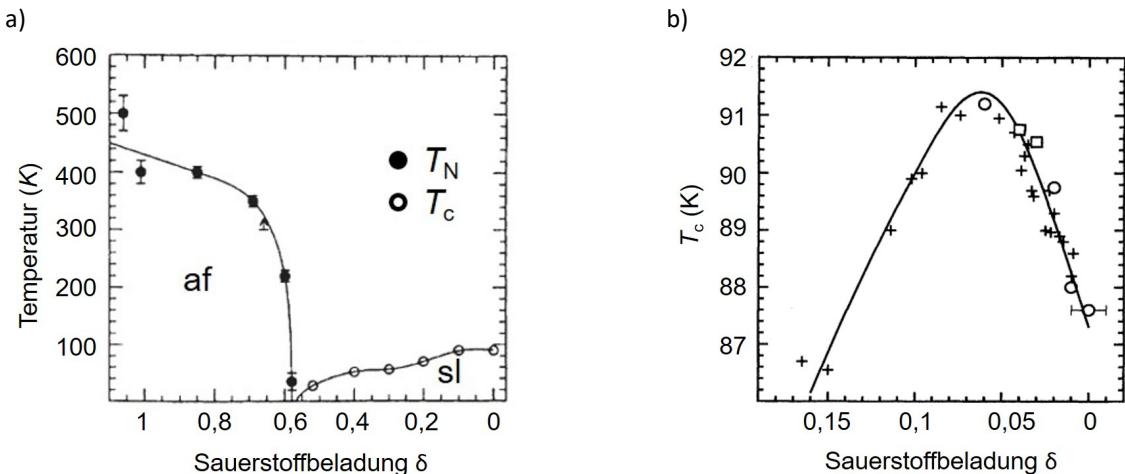
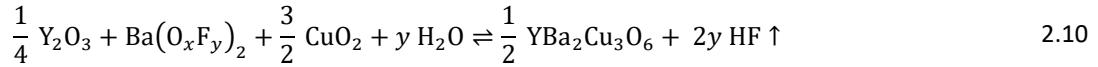


Abbildung 2-13: a) Phasendiagramm mit kritischer Sprungtemperatur  $T_c$  und Néel-Temperatur  $T_N$  aufgetragen gegen die Sauerstoffbeladung  $\delta$  für YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [89]. Bei  $\delta = 1$  liegt die nichtsupraleitende und tetragonale YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>-Phase vor, die ein antiferromagnetischer (af) Isolator ist. Bei  $\delta = 0,6$  erfolgt der Wechsel zur orthorhombischen und supraleitenden (sl) YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Phase. b) Zusammenhang zwischen kritischer Sprungtemperatur  $T_c$  und der Sauerstoffbeladung [88]. Für  $\delta \approx 0,06$  erreicht  $T_c$  sein Maximum.

## 2.6 Kinetik und Thermodynamik des ex-situ BaF<sub>2</sub>-Prozesses

### 2.6.1 Kristallisation im Rolle-zu-Rolle-Verfahren

Die Kristallisation kann nach Gl. 2.10 als ein dynamisches Gleichgewicht betrachtet werden [6]. Dabei beginnt die Kristallisation der REBCO-Phase durch Keimbildung (Nukleation) an der Grenzschicht zur Pufferoberfläche und die Wachstumsfront setzt sich unter Beibehaltung der biaxialen Textur durch die gesamte Präkursorschicht hindurch. Dies erfordert den gleichzeitigen Transport von Wasser aus dem Trägergasstrom die Wachstumsfront und von dort den Abtransport des dabei entstehenden Fluorwasserstoffs (HF) in den Trägergasstrom.



Die Rolle-zu-Rolle-Kristallisation erfolgt im Gas-Gegenstrom, um die dabei entstehenden Reaktionsprodukte schnellstmöglich von der Filmoberfläche abzutransportieren. Durch die permanente Ausgasung von HF stellt sich folglich ein Konzentrationsgradient von HF über die Ofenlänge und somit entlang des Bandes ein (vgl. Abbildung 2-14). Nach Gl. 2.10 reduziert die HF-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wachstumsrate. Nach Berechnungen von Solovyov *et al.* bräuchte es bei der atmosphärischen Kristallisation in einem Rohrrofen mit einem Durchmesser von 5 cm für einen 10 m langen YBCO-Bandleiter Gasflüsse von  $F \approx 600 \text{ L/min}$ , um die Reduktion der Wachstumsrate über die Bandlänge auf maximal 25 % zu beschränken, was den Prozess sehr unwirtschaftlich macht [8].

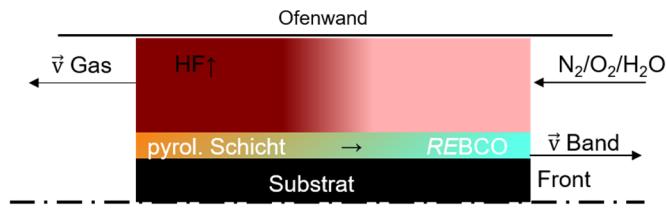


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des HF-Konzentrationsgradienten bei der Rolle-zu-Rolle-Kristallisation mit axial eingeleitetem Gas im Gegenstrom

Zusammenfassend kommt es in einem kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Prozess nach [6] bei der Skalierung auf größere Produktionslängen und -raten in einem atmosphärischen Rohrrofen zu mehreren Problemen, die den Prozess unwirtschaftlich werden lassen:

- intrinsisch bedingte niedrige Wachstumsrate aufgrund des HF-Konzentrationsgradienten
- große Gasströme hoher Reinheit für HF-Abtransport, da Wachstumsrate direkt proportional zum Gasstrom
- hoher Energieverbrauch durch Vorheizen großer Gasströme

Um diesen Problemen durch Optimierung der Kristallisation im Unterdruck entgegenwirken zu können, sind bessere Kenntnisse über den kinetischen und thermodynamischen Einfluss der einzelnen Prozessparameter auf den *ex-situ* BaF<sub>2</sub>-Prozess der Kristallisation notwendig, die im Folgenden genauer betrachtet werden sollen.

## 2.6.2 Kinetik des *ex-situ* BaF<sub>2</sub>-Prozesses der Kristallisation

Der limitierende und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Schichtwachstum ist der diffusive Transport von HF durch die Grenzschicht in den Trägergasstrom für den Abtransport, da eine hohe HF-Konzentration an der Wachstumsfront die Gleichgewichtsreaktion aus Gl. 2.10 stark auf die Seite der Edukte verschiebt und somit die Bildung von YBCO unterdrückt. Diese Problematik lässt sich als klassischer Fall von Stofftransport beschreiben, bei dem Diffusion einerseits durch die Grenzschicht und andererseits durch die noch nicht kristallisierte Präkursorschicht, d. h. zwischen der Filmoberfläche und der Wachstumsfront, sowie Konvektion im Gasstrom stattfinden. Bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten und laminarer Strömung stellt die Diffusion den dominierenden Transportprozess dar [8, 9]. In Abbildung 2-15 ist der Stofftransport während der Kristallisation als vereinfachtes zweidimensionales Modell bei laminarer Strömung des Gesamtvolumenstroms  $F$  dargestellt.

Es wird angenommen, dass die Reaktion zu YBCO hauptsächlich an der Wachstumsfront stattfindet [7]. Da der Verbrauch an Wasser im Vergleich zur Gesamtmenge verschwindend klein ist, kann der radiale Konzentrationsgradient ( $p_{\text{H}_2\text{O},\text{g}} - p_{\text{H}_2\text{O},\text{i}}$ ) von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bei der kinetischen Betrachtung von Gl. 2.10 vernachlässigt werden. Für die Gleichgewichtskonstante gilt nach Gl. 2.11 [6]:

$$K = \frac{p_{\text{HF},\text{i}}}{(p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}} \quad 2.11$$

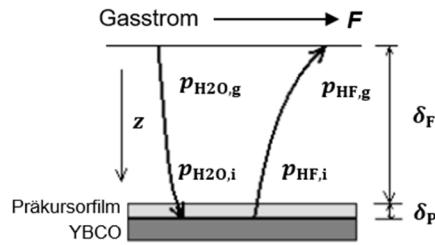


Abbildung 2-15: Zweidimensionales Modell für den Stofftransport beim Filmwachstum von YBCO nach [7]. Dabei bezeichnen  $p_{\text{H}_2\text{O},g}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O},i}$  sowie  $p_{\text{HF},g}$  und  $p_{\text{HF},i}$  die Partialdrücke von Wasser und HF in der Gasphase und an der Wachstumsfront (interface). In radialer Richtung  $z$  beziehen sich  $\delta_F$  und  $\delta_P$  auf die Dicke der Filmgrenzschicht und des nicht umgesetzten Präkursorfilms.

Des Weiteren zeigt sich, dass die Wachstumsrate  $G$  proportional zum Gesamtvolumenstrom an Gas ist [8]. Sauerstoff hingegen hat nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionskinetik, ist aber während der Kristallisation essentiell für die thermodynamische Stabilität von YBCO [77]. Auch der Gesamtdruck hat einen großen Einfluss auf die Wachstumsrate. Unter Annahme idealer Gase, bei denen der Diffusionskoeffizient vom Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  abhängt, d.h.  $D \propto 1/p_{\text{tot}}$ , gilt:

$$G \propto (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} / p_{\text{tot}} \quad 2.12$$

Daraus folgt, dass sich durch einen reduzierten Gesamtdruck die Wachstumsrate deutlich steigern lässt. Alternativ erreicht die Kristallisation im unteratmosphärischen Druck  $p_{\text{tot}}$  die gleiche Wachstumsrate wie im atmosphärischen Druck  $p_{\text{atm}}$  bei einem um den Faktor  $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$  verringerten Gasstrom. Des Weiteren kann bei Gesamtdrücken unterhalb des temperaturabhängigen Satt dampfdrucks von Wasser komplett auf Trägergase hoher Reinheit ( $\text{N}_2$ , Ar) verzichtet und die Kristallisation kostengünstiger in reiner  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Atmosphäre durchgeführt werden. Aus diesem Grund ergibt sich eine wirtschaftliche Motivation, die Kristallisation des *ex-situ* BaF<sub>2</sub>-Prozesses mittels TFA-MOD im unteratmosphärischen Druck durchzuführen [6]. Auch *Teranishi et al.* haben beobachtet, dass die Wachstumsrate umgekehrt proportional zum Gesamtdruck ist und sich somit auch kürzere Verweilzeiten realisieren lassen. Dennoch muss die Steigerung der Wachstumsrate mittels  $p_{\text{tot}}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  kontrolliert verlaufen, um ansonsten vermehrtes *a/b*-Achsen-Wachstum zu vermeiden [90]. *Solovyov et al.* haben den Einfluss der Druckabsenkung auf die Wachstumsrate untersucht und konnten den Zusammenhang aus Gl. 2.12 experimentell nachweisen. Abbildung 2-16 zeigt eine deutliche Steigerung bei niedrigeren Gesamtdrücken.

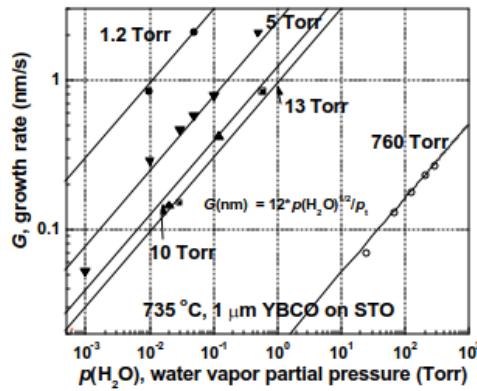


Abbildung 2-16: Wachstumsrate  $G$  bei  $T_{\text{kris}} = 735$  °C für 1 μm dicke YBCO Filme auf STO in Abhängigkeit von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  für verschiedene Gesamtdrücke  $p_{\text{tot}}$  [9] 760 Torr = 1 atm

Auch sie stellten fest, dass es bei hohen Wachstumsraten zu unerwünschtem *a*-Achsen-Wachstum und damit einhergehend niedrigen  $J_c$ -Werten kommt. Sie haben für die Proportionalität aus Gl. 2.12 folgenden Zusammenhang ermittelt [9]:

$$G = 12 (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} / p_{\text{tot}} \quad 2.13$$

## 2.6.3 Thermodynamik des ex-situ BaF<sub>2</sub>-Prozesses der Kristallisation

Ein besseres Verständnis für das vermehrte Auftreten von unerwünschtem Wachstum bei höheren Wachstumsraten wie z.B.  $a/b$ -Achsen-Orientierung erfordert eine genauere Betrachtung der Thermodynamik beim epitaktischen Wachstum über den ex-situ BaF<sub>2</sub>-Prozess.

### 2.6.3.1 Epitaktisches Schichtwachstum

Die Mechanismen und Prozesse, die zur Ausbildung einer kristallinen Schicht aus der metallorganischen Phase erfolgen, sind aufgrund der komplexen chemischen Reaktionen während der Präkursorsynthese, Trocknung und Pyrolyse noch nicht vollständig verstanden. Die Ausbildung einer epitaktischen Schicht, d. h. mit einer von den kristallinen Eigenschaften des Substrates abhängigen biaxialen Vorzugsorientierung aus der Präkursorschicht über eine amorphe Zwischenphase, wird als Festphasen-Epitaxie (engl.: *Solid Phase Epitaxy* – SPE) bezeichnet. Besteht, wie im vorliegenden Fall, nur der Zusammenhang gleicher Orientierung, aber unterschiedlicher chemischer Spezies zwischen Substrat und amorpher Schicht, handelt es sich um Heteroepitaxie. Homoepitaxie liegt bei zusätzlich gleicher chemischer Zusammensetzung vor. Der Prozess der epitaktischen Kristallisation verläuft über Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse an der Grenzfläche der amorphen Zwischenphase zum Substrat. Finden die Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse hingegen zufällig statistisch verteilt im gesamten Volumen der amorphen Zwischenphase statt (engl.: *Random Nucleation and Growth* – RNG), erfolgt zusätzlich zur Kristallisation, die von der Grenzfläche ausgeht, ein Wachstum kristalliner Bereiche ohne Vorzugsrichtung, was zu einer polykristallinen Schicht führt. In Abbildung 2-17 sind die beiden Fälle schematisch dargestellt [91]. Davon abhängig ist auch die spätere Schichtmorphologie. Die *homogene* Keimbildung (RNG) bildet eine kolumnare Struktur aus, wohingegen die *heterogene* Keimbildung (SPE) zum Wachstum globularer Körner führt. Dabei ist die *heterogene* Keimbildung energetisch günstiger und essentiell für das epitaktische Schichtwachstum [92].

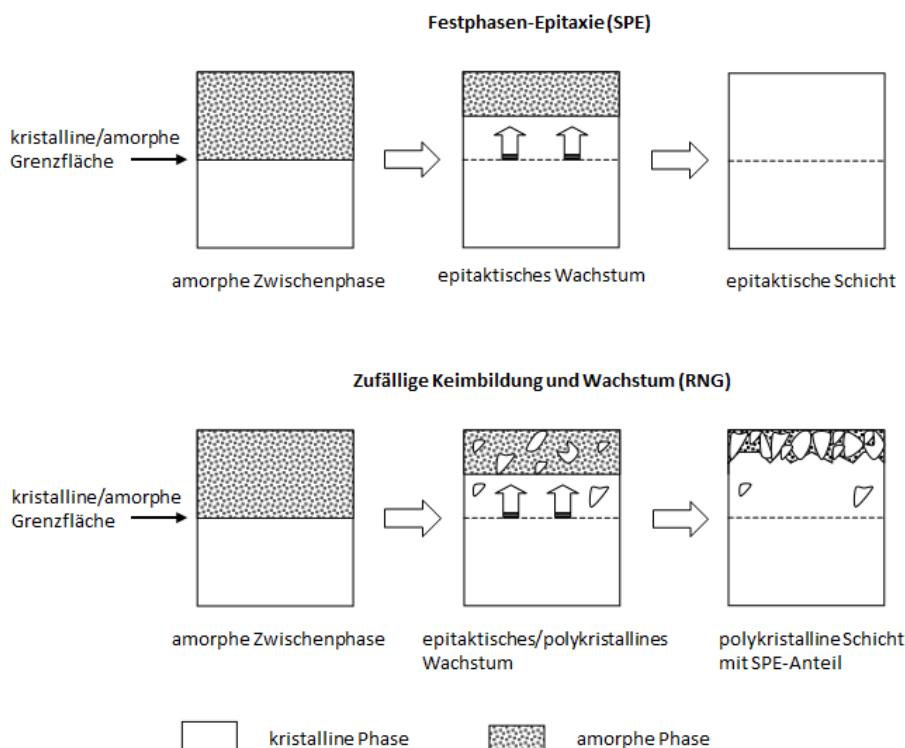


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Kristallisation über die heterogene Keimbildung der Festphasen-Epitaxie (SPE) und die homogene Keimbildung mit zufälligem Wachstum (RNG) nach [91]. RNG bildet eine kolumnare Struktur aus, wohingegen SPE zum Wachstum globularer Körner führt. SPE ist energetisch günstiger und essentiell für epitaktisches Wachstum [106].

### 2.6.3.2 Thermodynamische Betrachtung der Nukleation

Erklärungsansätze für die beiden Wachstumsprozesse der homogenen bzw. heterogenen Keimbildung lassen sich mittels der energetischen Betrachtungsweise der Festphasen-Epitaxie finden, da aus thermodynamischer Sicht Wachstumsprozesse energetisch begünstigt sind, wenn hierdurch die freie Enthalpie  $G$  (Gibbs Energie) des Systems minimiert wird. Das System neigt dazu, seinen Unordnungsgrad, d. h. seine Entropie, zu maximieren und gleichzeitig seine Enthalpie zu minimieren. Bei der Kristallisation stehen sich diese beiden Bedingungen jedoch gegenüber, da die Ordnung zunimmt. In diesem Fall ist die Reaktion der Kristallisation spontan gehemmt. Dies lässt sich thermodynamisch mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreiben [93]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.14$$

In Gleichung 2.14 sind  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  die Änderungen von Gibbs-Energie (freie Enthalpie), Enthalpie und Entropie des Systems während des Übergangs von der amorphen in die kristalline Phase bei der Temperatur  $T$ . Die Änderung der Enthalpie eines Systems ergibt sich aus der Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  und der vergleichsweise geringen Volumenarbeit  $p\Delta V$ :

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad 2.15$$

Mit der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für die innere Energie  $U$  aus Gleichung 2.16 lässt sich schließlich  $\Delta G$  in Gleichung 2.17 über das chemische Potential  $\mu_i$  sowie die Stoffmenge  $n_i$  der Systemkomponenten  $i$  ausdrücken:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum \mu_i \Delta n_i \quad 2.16$$

$$\Delta G = \sum \mu_i \Delta n_i \quad 2.17$$

Die Kristallisation erfolgt analog zu den aus der Erstarrung von Schmelzen bekannten thermodynamischen und kinetischen Zusammenhängen durch Keimbildung und -wachstum. Triebkraft der Kristallisation ist die Differenz  $\Delta G_v$  der freien Enthalpie zwischen der amorphen Zwischenphase und der kristallisierten Schicht. Die freie Enthalpie des Systems wird beim Übergang zur kristallinen Phase um den Wert  $\Delta G_v$  verringert (s. Abbildung 2-18a). Zudem ist daraus die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_v$  erkennbar, welche umso geringer wird, je höher die Kristallisationstemperatur ist, bis sie beim Erreichen der Schmelztemperatur ( $T_{sm}$ ) null wird, da dann nur noch eine Phase vorliegt. Die für den Phasenwechsel notwendige thermische Aktivierungsenergie lässt sich als Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  beschreiben (s. Abbildung 2-18b) [92]. Die Unterschiede zwischen  $\Delta G_{homo}^*$  und  $\Delta G_{hetero}^*$  und somit der bevorzugte Verlauf der Keimbildung ist von  $\Delta G_v$ , der bereitgestellten thermischen Energie während der Wärmebehandlung und dem Kontaktwinkel  $\sigma$  abhängig. Weiterhin sind für die Ausbildung epitaktischer Schichten die Parameter der Wärmebehandlung, die Rauigkeit der Grenzfläche und Strukturunterschiede sowie Gitterfehlpassung zwischen der Schicht und der obersten Pufferschicht relevant. Zudem beeinflussen die Eigenschaften der eingesetzten Präcursorlösung die Ausbildung der Epitaxie. Allgemein begünstigen hohe Heizraten, hohe Temperaturen und niedrige Gitterfehlpassungen (geringes  $\Delta G_v$ ) die heterogene Keimbildung [94].

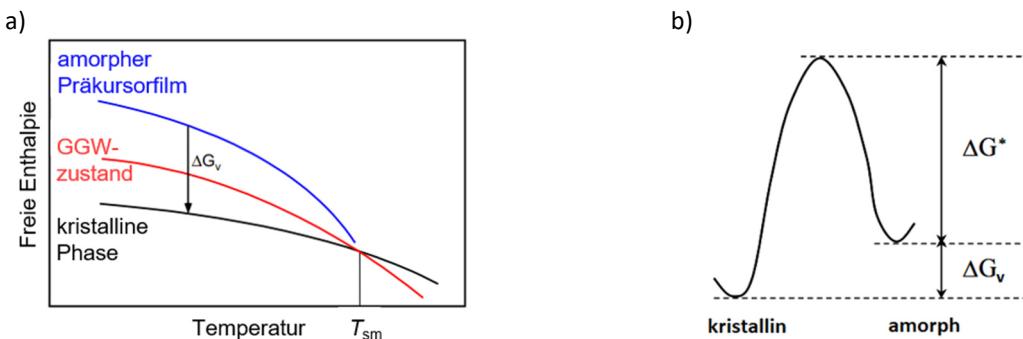


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung beim thermisch aktivierten Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand für a) die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_v$  über den Gleichgewichtszustand (GGW) nach [95] und b) der dafür notwenigen Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  [91]

Bei der heterogenen Keimbildung hängt die freie Energie zur Bildung des ersten stabilen Nukleationskeims mit der kritischen Keimgröße  $r^*$  von der Oberflächen- u. Grenzflächenenergie sowie der elastischen Verspannungsenergie aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Keim und Substrat ab. Wegen der geringen Größe des Nukleationskeims kann jedoch die Verspannungsenergie vernachlässigt werden [96]. Für die energetische Betrachtung der Gesamtänderung der freien Enthalpie  $\Delta G_v$  während der Kristallisation lässt sich das in Abbildung 2-19a gezeigte vereinfachte Modell zylindrischer Körper mit der Höhe  $h$  und dem Radius  $r$  als epitaktische Nukleationskeime nutzen. Da der Keim eine geringere freie Enthalpie als die umgebende amorphe Phase hat, gewinnt das System nach dadurch Gl. 2.18 Volumenenergie, wohingegen die Oberflächen- u. Grenzflächenenergie (s. Abbildung 2-19b) aufzuwenden sind. Die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  in Gl. 2.19 für den kritischen Keimradius  $r^*$  ( $r^* \propto -1/\Delta\mu$ ) folgt aus Gl. 2.18 nach  $d\Delta G(r)/dr = 0$  [10].

$$\Delta G_v(r) = \frac{\pi r^2 h}{v} \Delta\mu + 2\pi r h \gamma_{\text{lat}} + \pi r^2 (\gamma_{\text{up}} + \gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{sub}}) \quad 2.18$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi (h \gamma_{\text{lat}})^2}{-\left(\frac{h}{v}\right) \Delta\mu - (\gamma_{\text{up}} + \gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{sub}})} \quad 2.19$$

mit  $v$  als Zellvolumen von REBCO,  $\gamma_i$  als freie Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie (*lat*: lateral surface - Mantelfläche; *up*: upper surface - Oberseite; *int*: interface - Grenzfläche; *sub*: substrate - Substrat) und  $\Delta\mu$  ( $<0$ ) als chemische Potentialänderung pro Zelleinheit  $v$  beim Übergang der amorphen Zwischenphase in die kristalline Phase.

Für hohe  $J_c$ -Werte muss die epitaktische Keimbildung in  $c$ -Achsen-Richtung ( $c \parallel$  Substratnormale) erfolgen, d.h. eine scharfe *out-of-plane*-Orientierung bei der Texturübertragung der obersten Pufferschicht vorliegen. Denn einerseits liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor und andererseits dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ .

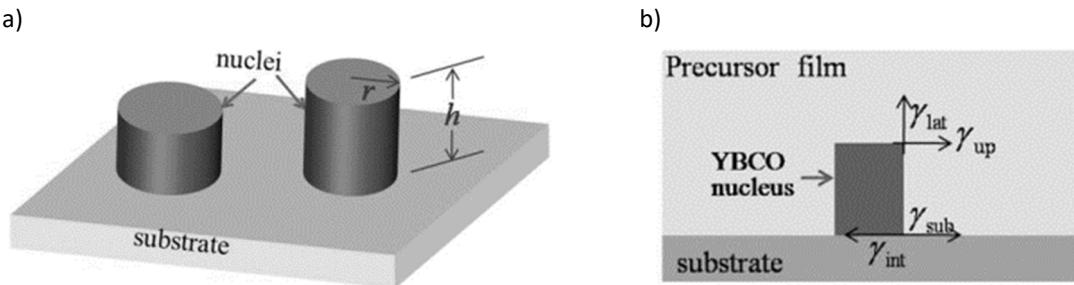


Abbildung 2-19: a) Zylindrisches Modell der ersten stabilen Nukleationskeime sowie b) die dazugehörigen Oberflächen- u. Grenzflächenenergien für die thermodynamische Betrachtung [10]. Das System gewinnt Volumenenergie, wohingegen die Oberflächen- u. Grenzflächenenergie aufzuwenden sind.

Das  $c$ -Achsen-Wachstum erfolgt sowohl beim *in-situ*- als auch *ex-situ*-Prozess ausschließlich in einem speziellen Bereich des  $p_{\text{O}_2}$ - $T$ -Diagramms, auch wenn der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat (vgl. Kap. 2.6.2). Der von der gewählten Kristallisationstemperatur abhängige  $p_{\text{O}_2}$  ist essentiell, da die  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase im Temperaturbereich der Kristallisation unterhalb eines gewissen  $p_{\text{O}_2}$  thermodynamisch instabil wird und sich durch Zersetzung, z.B. unter Sauerstoffabgabe, in andere Phasen umwandeln würde. Abbildung 2-20 zeigt diesen Zusammenhang, wobei nur im Bereich zwischen  $c1$  und  $c2$  das  $c$ -Achsen-Wachstum dominiert. Zu höheren Werten für  $p_{\text{O}_2}$  sowie niedrigeren Werten für  $T$  im Bereich zwischen  $c2$  und  $a1$  erfolgt gleichzeitiges  $c$ - und  $a/b$ -orientierten Wachstum [97]. Die erwähnte Zersetzung ist in Abbildung 2-21a erkennbar, da trotz weiterer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks der gemessene Wert für  $p_{\text{O}_2}$  ab  $\delta \geq 0,95$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,05}$ ) konstant bleibt. Dieses Verhalten ist abhängig von der Temperatur und startet umso früher, je höher diese ist. Der für das  $p_{\text{O}_2}$ -Plateau nötige Sauerstoff entsteht durch die partielle Zersetzung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,05}$  zu  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{BaCuO}_2$ . Dabei sinkt die Sauerstoffbeladung, bezogen auf die zu Beginn in  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vorliegende Ausgangsmenge, rechnerisch auf Werte  $\delta > 1$ . Die starke Temperaturabhängigkeit der Phasengrenze ist noch

## 2.6 Kinetik und Thermodynamik des ex-situ BaF<sub>2</sub>-Prozesses

einmal im Bormann-Diagramm in Abbildung 2-21b dargestellt, und es zeigt sich, dass sich die Kristallisationstemperatur durch Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks absenken lässt [98].

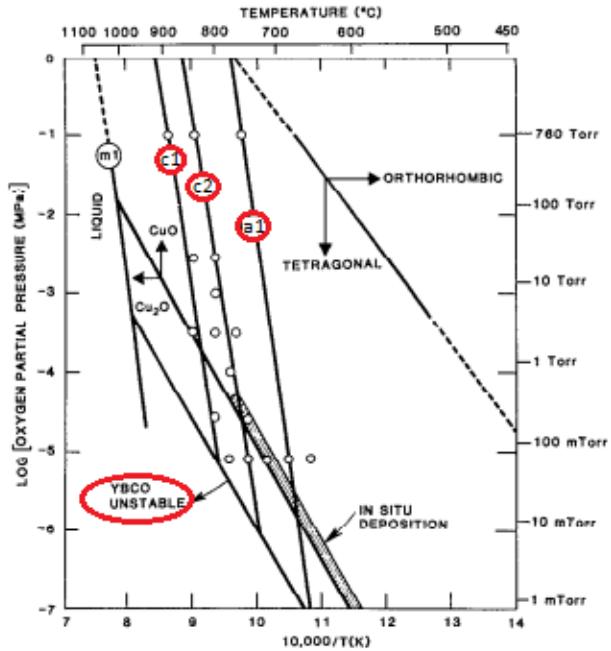


Abbildung 2-20:  $p_{O_2}$ -T-Diagramm für das Wachstum von YBCO [97]. Zwischen c1 und c2 dominiert c-Achsen-Wachstum, dahingegen liegt zwischen c2 und a1 gleichzeitiges c- und a/b-orientierten Wachstum vor. Ab einem gewissen unteren Sauerstoffpartialdruck wird die REBCO-Phase schließlich instabil und fängt an sich zu zersetzen.

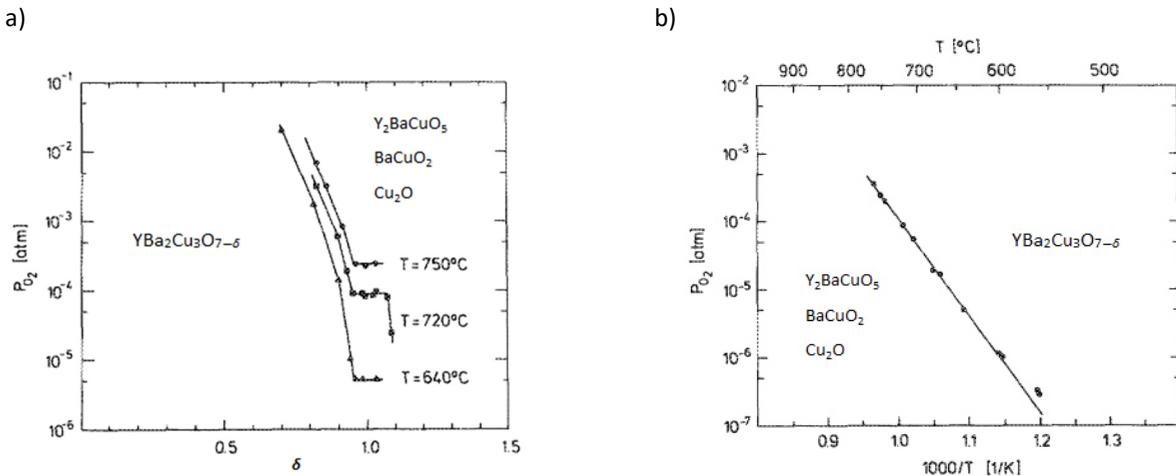


Abbildung 2-21: a) Gleichgewichtswerte für das  $p_{O_2}$ -Plateau bei der Zersetzung der  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Phase für unterschiedliche Temperaturen [98]. Bei Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks bleibt der gemessene Wert für  $p_{O_2}$  ab  $\delta \geq 0,95$  ( $YBa_2Cu_3O_{6,05}$ ) konstant und das je früher, je höher die Temperatur ist. Der für das  $p_{O_2}$ -Palteau nötige Sauerstoff entsteht durch die partielle Zersetzung von  $YBa_2Cu_3O_{6,05}$  zu  $Y_2BaCuO_5$ ,  $Cu_2O$  und  $BaCuO_2$ . b) Bormann-Diagramm zu Darstellung der temperaturabhängigen Phasengrenze bei der Zersetzung für  $\delta \approx 0,95$  [99]. Die Kristallisationstemperatur lässt sich durch Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks absenken.

Eine Erklärung für das Wachstum unterschiedlicher Orientierungen liefert die thermodynamische Betrachtung mit Hilfe der klassischen Nukleationstheorie. Bei REBCO-Dünnenschichten erfolgt das Wachstum nach der Volmer-Weber Methode. Dabei bilden sich zuerst an der Grenzfläche zum Substrat zufällig verteilte Nukleationsinseln (vgl. Abbildung 2-19a). Diese wachsen dann alle mit unterschiedlicher Orientierung und davon abhängiger Wachstumsgeschwindigkeit weiter, bis sie einen geschlossenen Film ausbilden [100]. Entscheidend für die jeweilige Wachstumsrichtung sind die Bedingungen der Übersättigung, auch Unterkühlung genannt [101]. Dabei handelt es sich um einen physikalischen Nichtgleichgewichtszustand, und im Fall der Nukleation von YBCO liegen auf

Seite der Edukte aus Gl. 2.10 mehr Teilchen vor, als bei gegebenen Bedingungen durch Kristallisation zum Produkt umgesetzt werden können. Die Übersättigung  $s$  (dimensionslos) lässt sich über das in Gl. 2.19 für die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  vorkommende chemische Potential  $\Delta\mu$  und der Boltzmann-Konstante  $k$  ausdrücken [10]:

$$s = \frac{-\Delta\mu}{kT} \quad 2.20$$

Für  $s > 0$  kann die Nukleation spontan ablaufen, dennoch muss dafür die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  als Energiebarriere überwunden werden. Für eine merkliche Nukleationsrate muss die Übersättigung  $s$  einen gewissen Schwellenwert überschreiten, jedoch führen zu hohe Werte vermehrt zur Nukleation unerwünschter Orientierungen, z. B. zu willkürlichen und/oder  $a/b$ -Achsen-Wachstum [102].

Aus der Reaktionsgleichung für die Kristallisation in Gl. 2.10 folgt mit den Partialdrücken von HF und H<sub>2</sub>O an der Wachstumsfront sowie Gl. 2.21 nach Gl. 2.22 für  $\Delta\mu$ :

$$\Delta\mu_0 = \Delta h_0 - T\Delta s_0 \quad 2.21$$

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + ykT \ln \left( \frac{p_{\text{HF},i}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad 2.22$$

In Gl. 2.21 sind  $\Delta h_0$  und  $\Delta s_0$  die Änderung der Kristallisationsenthalpie und Entropie bei entsprechender Kristallisationstemperatur beim Übergang der amorphen Zwischenphase in die kristalline REBCO-Phase nach Gl. 2.10. Dabei nimmt die Entropie ab, d. h.  $\Delta s_0$  sowie  $\Delta h_0$  haben negatives Vorzeichen. Dabei gilt  $|\Delta h_0| > |\Delta s_0|$ , sodass  $\Delta\mu_0$  insgesamt negativ bleibt, da es sich dabei um die Triebkraft für die Kristallisation handelt. Es gilt zudem  $p_{\text{HF},i} \ll p_{\text{H}_2\text{O}}$ , sodass beide Terme auf der rechten Seite in Gl. 2.22 negative Vorzeichen haben. Da  $\Delta\mu_0$  als Triebkraft stets negativ ist, wird im Folgenden zum besseren Verständnis sein Betrag  $|\Delta\mu|$  verwendet. Die zu überwindende Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  hat unterschiedliche Werte in  $c$ -Richtung ( $\Delta G_{001}^*$ ) und  $a/b$ -Richtung ( $\Delta G_{100}^*$  sowie  $\Delta G_{010}^*$ ) und ist abhängig von  $\Delta\mu$ , wie in Abbildung 2-22a dargestellt ist. Dabei beschreiben die Miller'sche Indizes (001), (100) und (010), i. A. ( $hkl$ ), die Orientierung der Ebenen im Kristallgitter (s. Abbildung 2-22b).

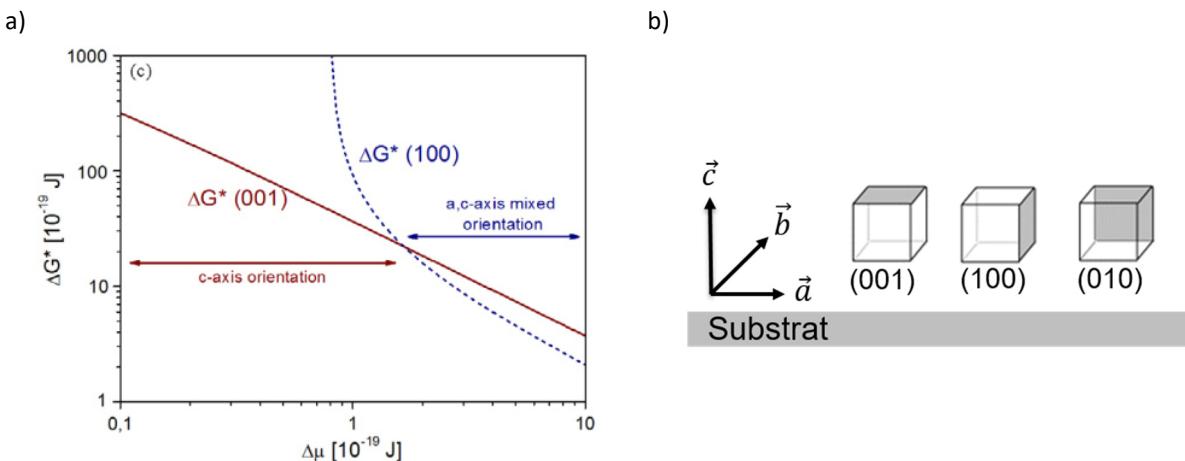


Abbildung 2-22: a) Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  vom chemischen Potential  $\Delta\mu$  in  $c$ -Richtung ( $\Delta G_{001}^*$ ) und  $a/b$ -Richtung  $\Delta G_{100/010}^*$  nach [103] b) Miller'sche Indizes zur Beschreibung der entsprechenden Ebenen im Kristallgitter am Beispiel eines Würfels

Die gewünschte  $c$ -Achsen-Richtung ( $c \parallel$  Substratnormale) ist die (001)-Orientierung [104]. Bei niedriger Übersättigung (kleines  $|\Delta\mu|$ ) überwiegt  $c$ -Achsen-Wachstum, wohingegen bei hoher Übersättigung (großes  $|\Delta\mu|$ )  $c$ - und  $a/b$ -Achsen-Wachstum gleichzeitig vorliegen, da  $\Delta G_{001}^*$  und  $\Delta G_{100/010}^*$  ähnliche Werte annehmen. Da zudem das  $c$ -Achsenwachstum gegenüber  $a$ - und  $b$ -Achsenwachstum die niedrigere Wachstumsgeschwindigkeit aufweist, dominiert dann fehlorientiertes  $a/b$ -Wachstum über den gesamten Film [6]. Der Prozess zum Überwinden der Energiebarriere  $\Delta G^*$  durch thermische Aktivierung wird als Nukleationsrate bezeichnet und es gilt nach Gl. 2.23:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_0}{dt} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad 2.23$$

mit  $N$  als Anzahl stabiler Nukleationskeime pro Flächeneinheit des Substrats, der Zeit  $t$  und  $dN_0/dt$  als Nukleationsrate bei vernachlässigbar kleiner Keimbildungsarbeit, d. h.  $\Delta G^* \approx 0$ .

### 2.6.3.3 Einfluss der Prozessparameter auf das *c*-Achsen-Wachstum

Aus den genannten thermodynamischen Zusammenhängen lässt sich auch der Einfluss der einzelnen Prozessparameter erklären, da sie direkt  $|\Delta\mu|$  und damit die Übersättigung beeinflussen. Unter Annahme idealer Gase ist der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Gesamtdruck ( $D \propto 1/p$ ). Somit führt ein niedriger Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  zum verstärkten Abtransport von HF von der Wachstumsfront in die Gasphase und damit zu einer Absenkung von  $p_{\text{HF},i}$  in Gl. 2.22, wodurch  $|\Delta\mu|$  steigt. Eine Erhöhung  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  führt nach Gl. 2.22 ebenfalls zur Steigerung von  $|\Delta\mu|$ . Auch steigt  $\Delta h_0$  mit  $p_{\text{O}_2}$ , damit nach Gl. 2.21  $|\Delta\mu_0|$  und somit nach Gl. 2.22 auch  $|\Delta\mu|$  [105]. Da hingegen sinkt die Übersättigung allgemein mit steigender Temperatur  $T_{\text{kris}}$ , in diesem Fall dominiert in Gl. 2.22 der erste Term und  $|\Delta\mu|$  nimmt ab. Dennoch ist ersichtlich, dass die Übersättigung stark von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  und  $p_{\text{tot}}$  abhängig ist, sodass auch der zweite Term in Gl. 2.22 dominant werden kann und damit  $|\Delta\mu|$  steigt [103]. Eine Erhöhung des Gasstroms  $\dot{V}_t$  führt zu mehr *c*-Achsen-Wachstum, auch wenn die Gründe dafür noch nicht vollständig verstanden sind. Denn eigentlich steigert ein höherer Gasstrom den Abtransport von HF und somit analog zu einer Druckabsenkung auch  $|\Delta\mu|$  [79]. Aus den beschriebenen Zusammenhängen ergibt sich folgt für o. g. Fälle:

Aufgrund der Erhöhung von  $|\Delta\mu|$  kommt es nach Gl. 2.20 auch zur Steigerung der Übersättigung  $s$ . Dadurch sinkt nach Gl. 2.19 die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$ , wodurch dann  $\Delta G_{001}^*$  und  $\Delta G_{100/010}^*$  ähnliche Werte annehmen (vgl. Abbildung 2-22a). Durch die Erniedrigung von  $\Delta G^*$  steigt zudem nach Gl. 2.23 die Wachstumsrate, jedoch wegen der niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit für *c*-Achsenwachstum gegenüber *a*- und *b*-Achsenwachstum mit weniger *c*-Achsen-orientiertem Anteil.

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Wachstumsvorgänge hat die Pufferschicht. Auf einigen Substraten kann es vorkommen, dass zwischen dem gewachsenen *c*-Achsen-Anteil auch *a/b*-Wachstum stattfindet. Allgemein steigt dieser Anteil mit abnehmender Gitterfehlpassung [106] sowie einer höheren Oberflächenenergie der Pufferschicht [107]. Eine Erklärung dafür ergibt sich aus den o. g. Zusammenhängen:

Je geringer die Gitterfehlpassung und somit Verspannung ist, desto kleiner wird auch die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{int}}$  zwischen Pufferschicht und Wachstumsfront, bzw. je größer die Oberflächenenergie der Pufferschicht ist, desto größer wird  $\gamma_{\text{sub}}$  (vgl. Abbildung 2-19b). Dadurch reduziert sich für beide Fälle in Gl. 2.19 für die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  im Nenner der Term in den Klammern. Da  $\Delta\mu$  negativ, der erste Term im Nenner also stets positiv ist, wächst insgesamt der Nenner und  $\Delta G^*$  nimmt ab. Dadurch nehmen  $\Delta G_{001}^*$  und  $\Delta G_{100/010}^*$  wieder ähnliche Werte an (vgl. Abbildung 2-22a). In Tabelle 2-1 sind die Gitterkonstanten für ErBCO und die beiden in dieser Arbeit untersuchten oberen Pufferschichten CeO<sub>2</sub> sowie LaMnO<sub>3</sub> (LMO) zusammen mit der jeweiligen Gitterfehlpassung zwischen ErBCO und der entsprechenden Pufferschicht aufgeführt. Dabei bedeutet eine negative Gitterfehlpassung, dass aufgrund der im Vergleich zu ErBCO größeren Gitterkonstante der Pufferschicht an der Grenzfläche eine Druckspannung auf die ErBCO-Schicht ausgeübt wird. Demzufolge liegt bei einer positiven Gitterfehlpassung an der Grenzfläche eine Zugspannung bei der ErBCO-Schicht vor. Das heterogene ErBCO/CeO<sub>2</sub>-System weist zwar eine geringere absolute Gitterfehlpassung auf als das ErBCO/LMO-System. Aber Untersuchungen für YBCO auf Pufferschichten mit ähnlichen Gitterfehlpassungen und entgegengesetzten Vorzeichen zeigen, dass die Erzeugung von Grenzflächendefekten zum Spannungsabbau bei Druckspannungen, d. h. bei einem negativen Wert, deutlich schwieriger ist als bei Zugspannungen (positiver Wert) [108]. Aus diesem Grund kann für das ErBCO/LMO-System mit seiner Zugspannung in Bezug auf das epitaktische Wachstum an der Grenzfläche eine geringere Gitterfehlpassung und folglich höhere Übersättigungsbedingungen angenommen werden, was zu mehr fehlorientiertem *a/b*-Wachstum führt. Ein zusätzliches Problem ergibt sich beim Einsatz von CeO<sub>2</sub> als Pufferschicht. Bei höheren Kristallisationstemperaturen oder niedrigerem Sauerstoffpartialdruck, was positiv für das *c*-Achsen-Wachstum ist, kommt vermehrt zur unerwünschten Ausbildung von BaCeO<sub>3</sub> [11]. Da dies erst nach der

eigentlichen Ausbildung der YBCO Schicht entsteht, beeinflusst es nicht notwendigerweise das *c*-Achsen-Wachstum, reduziert aber den Querschnitt für die Stromdichte [77]. Tabelle 2-2 zeigt den Einfluss einzelner Prozessparameter auf die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  bzgl. *c*-Richtung ( $\Delta G_{001}^*$ ) und *a/b*-Richtung ( $\Delta G_{100/010}^*$ ), d. h. auf die Vorzugsrichtung bei der epitaktischen Nukleation.

Tabelle 2-1: Gitterparameter und theoretische *in-plane*-Gitterfehlpassung bei Raumtemperatur für ErBCO/CeO<sub>2</sub> und ErBCO/LMO

Schicht	Kristallstruktur	Gitterkonstanten (nm)	$d = (a+b)/2$ (nm)	Gitterfehlpassung zu ErBCO (%)
		$a = 0,3879$		
ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	orthorhombisch	$b = 0,3813$	0,3846	0
		$c = 1,1666$		
CeO <sub>2</sub>	kubisch	0,5411	0,3826	-0,520 (Druckspannung)
LaMnO <sub>3</sub>	kubisch (Perowskit)	0,3880	0,3880	+0,884 (Zugspannung)

Tabelle 2-2: Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  beim epitaktischen Wachstum bzgl. der Vorzugsrichtung in *c*-Richtung ( $\Delta G_{001}^*$ ) und *a/b*-Richtung ( $\Delta G_{100/010}^*$ ) von REBCO-Filmen auf texturierten Pufferschichten

Parameter	Einfluss
$p_{\text{tot}}$ -Erniedrigung	mehr fehlorientiertes <i>a/b</i> -Wachstum
$p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Erhöhung	mehr fehlorientiertes <i>a/b</i> -Wachstum
$p_{\text{O}_2}$ -Erhöhung	mehr fehlorientiertes <i>a/b</i> -Wachstum
$T_{\text{Kris}}$ -Erhöhung	mehr <i>c</i> -Achsen-Wachstum
$\dot{V}_{\text{t}}$ -Erhöhung	mehr <i>c</i> -Achsen-Wachstum
Gitterfehlpassung niedrig	mehr fehlorientiertes <i>a/b</i> -Wachstum

## 2.6.4 Optimierung der Prozessparameter für das *c*-Achsen-Wachstum

Im Folgenden werden wichtige Ergebnisse aus der Literatur zur Parameteroptimierung für die Kristallisation hinsichtlich reinen *c*-Achsen-Wachstums bei gleichzeitig hoher Wachstumsrate für die Aufskalierung vorgestellt.

Chen *et al.* zeigen, dass bei Drücken im unteratmosphärischen Bereich Übersättigungsbedingungen wie ein zu hoher Sauerstoff- u. Wasserdampfpartialdruck vermieden werden müssen, um fehlorientiertes Kristallwachstum zu verhindern. In Abbildung 2-23 sind die integrierten Flächen des gewünschten YBCO (005)-Reflexes sowie des unerwünschten YBCO (103)-Reflexes über  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (a) und  $p_{\text{O}_2}$  (b) aufgetragen. In beiden Fällen führen steigende Partialdrücke zu mehr 103-Wachstum und im Fall von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  außerdem zu einer höheren Wachstumsrate  $R$ .

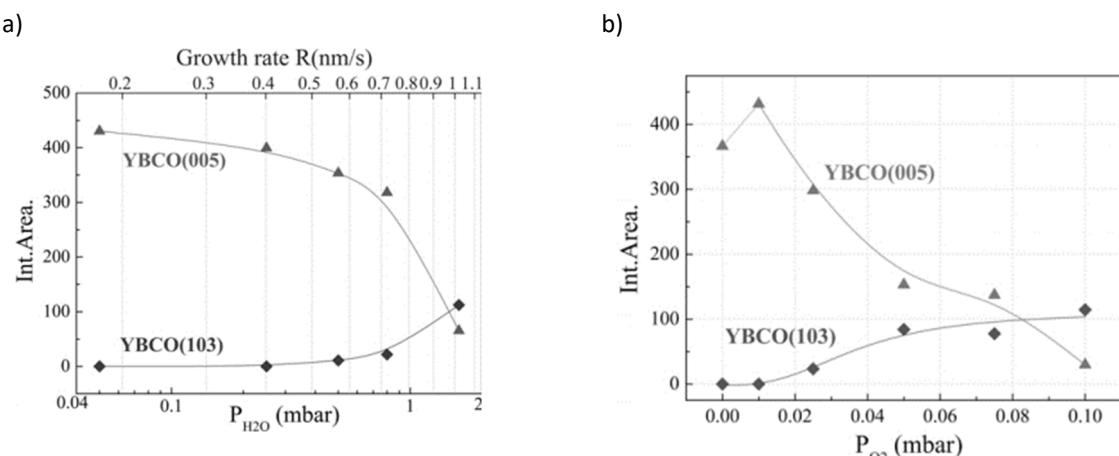


Abbildung 2-23: Integrierte Flächen des YBCO (005)- und (103)-Reflexes a) mit Wachstumsrate  $R$  über  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $p_{\text{tot}} = 100$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 0,2$  mbar und b) über  $p_{\text{O}_2}$ ;  $p_{\text{tot}} = 50$  mbar,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$  mbar; in beiden Fällen gilt  $T_{\text{Kris}} = 740$  °C,  $F = 0,6$  L/min,  $\tau = 60$  min [10]

## 2.6 Kinetik und Thermodynamik des ex-situ BaF<sub>2</sub>-Prozesses

In Abbildung 2-24 ist der Einfluss des Gesamtdrucks auf das  $p_{\text{H}_2\text{O}}-p_{\text{O}_2}$ -Prozessfenster für reines *c*-Achsen-Wachstum sowie die Wachstumsrate erkennbar. Bei einem Gesamtdruck von 100 mbar (Abbildung 2-24a) ist dieses Prozessfenster deutlich größer und es werden auch höhere Wachstumsraten erreicht als bei einer Absenkung auf einen Gesamtdruck von 50 mbar (Abbildung 2-24b), es liegt also eine starke Druckabhängigkeit vor.

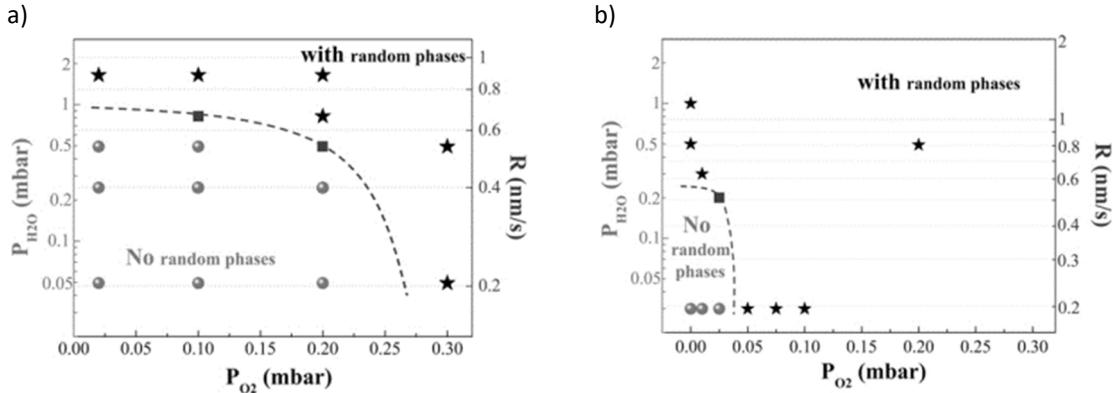


Abbildung 2-24:  $(p_{\text{H}_2\text{O}}, R)$ - $p_{\text{O}_2}$  Diagramm bei a)  $p_{\text{tot}} = 100$  mbar und b)  $p_{\text{tot}} = 50$  mbar; Proben mit zufälligem Phasenwachstum werden durch schwarze Sterne, vollständig *c*-achsenorientierte Schichten durch Kugeln und Schichten mit sehr schwachem (103)- oder (200)-Peak durch Quadrate dargestellt; in beiden Fällen gilt  $T_{\text{kris}} = 740$  °C,  $F = 0,6$  L/min,  $\tau = 60$  min [10]

Zudem hat auch der Gesamtvolumenstrom an Gas einen Einfluss auf die Orientierung (Abbildung 2-25a) und damit  $J_c$  (Abbildung 2-25b). Mit sinkendem Volumenstrom kommt es zu einem sehr starken Anstieg von 103-Wachstum und folglich einer Abnahme von  $J_c$ . Dieser Effekt verstärkt sich bei einer Erhöhung von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und zeigt noch einmal den Einfluss der Übersättigung. Die Herausforderung besteht nun darin, optimale Parameter zu finden, die zu hohen Wachstumsraten in *c*-Achsen-Richtung führen, da dieses Prozessfenster vermutlich sehr eng sein wird [10].

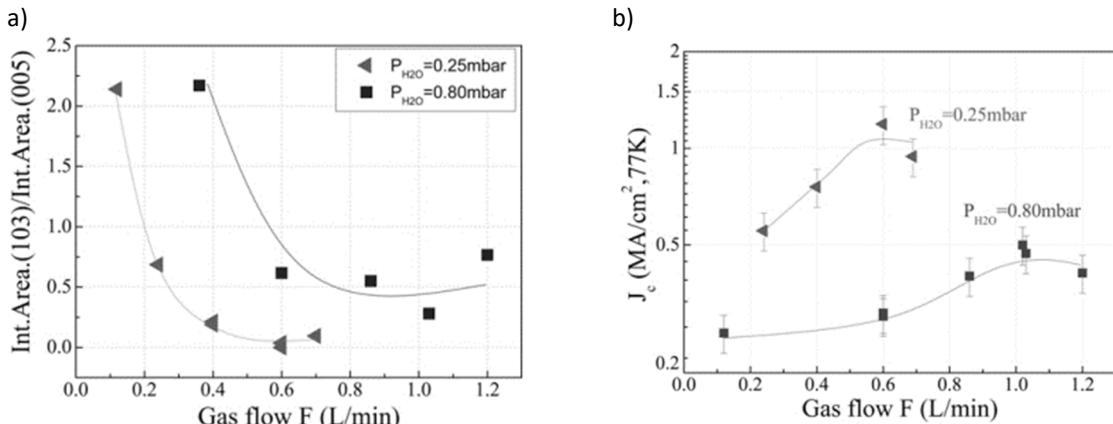


Abbildung 2-25: a) Integrierte Peak-Flächen der (005)- u. (103)-Intensitäten und b)  $J_{c,\text{s.f.}}$  (77 K) über den Gasvolumenstrom  $F$  jeweils für  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25$  mbar und 0,8 mbar; in beiden Fällen gilt  $T_{\text{k}} = 740$  °C,  $p_{\text{tot}} = 100$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 0,2$  mbar,  $\tau = 60$  min [10]

*List et al.* haben die Parameter Heizrate, Kristallisationstemperatur u. -dauer sowie die Partialdrücke von H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub> zur Optimierung der Kristallisation untersucht. Alle untersuchten Parameter haben einen signifikanten Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften. Außerdem können sie ebenfalls den negativen Einfluss zu hoher Übersättigungsbedingungen identifizieren. Ihrer Meinung nach ist ein tieferes Verständnis notwendig, um eine Steigerung von Produktionsrate und Performance in einer Aufskalierung des Prozesses zu realisieren [109].

Nach *Solovyvov et al.* ergibt sich für das Auffinden des optimalen Prozessfensters, was bisher hauptsächlich empirisch geschieht, noch ein weiteres Problem. Die thermodynamischen Prozesse zur Nukleation im ex-situ-Prozess werden durch schwer kontrollierbare Parameter beeinflusst, einerseits durch die Permeabilität der Präkursorschicht für den Stofftransport während der Kristallisation, andererseits durch die Grenzflächen- u. Oberflächenenergie, die vom Substrat abhängig sind. Diese werden auch als ‚Substrataktivität‘ beschrieben. Von ihr ist die spätere Morphologie der REBCO Schicht abhängig [6].

Zusammenfassend stellt das Auffinden eines optimalen Prozessfensters für den *ex-situ* TFA-MOD-Prozess eine Kombination mehrerer Herausforderungen dar:

- Optimierung allgemeiner Prozessparameter:  $T_{\text{Kris}}$ ,  $p_{\text{tot}}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $F$ ,  $\tau$
- Wechselwirkung zwischen Prozessparametern:  $T_{\text{Kris}}$  und  $p_{\text{O}_2}$
- Einfluss spezifischer/schlecht analysierbarer Faktoren: Präkursorenlösung/Pufferschicht
- Schwer kontrollierbarer Parameter: 'Substrat Aktivität'

Aus diesen Gründen ist eine rein empirische Herangehensweise (z. B. OFAT-Methode) nicht mit vertretbarem Zeitaufwand realisierbar und zudem häufig unvollständig, da wichtige Prozessparameter oft über Wechselwirkungen miteinander korrelieren (z. B.  $T_{\text{Kris}}$  und  $p_{\text{O}_2}$ ), die die empirische Herangehensweise nicht findet. Deshalb soll für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Optimierung der Prozessparameter der Kristallisation im unteratmosphärischen Bereich eine Methode der statistischen Versuchsplanung angewandt werden. Der folgende Abschnitt gibt einen Exkurs in diese Thematik.

## 2.7 Statistische Versuchsplanung

„*Design of Experiment*“ (DOE), zu Deutsch „Statistische Versuchsplanung“, bezeichnet den Vorgang des gezielten Auslegens von Experimenten, um die Effekte einzelner Faktoren sowie Wechselwirkungen zwischen diesen unter reduziertem Versuchsaufwand zu untersuchen. Mit den erhaltenen Ergebnissen können wiederum Rückschlüsse auf die nötigen Anpassungen gezogen werden. So existiert eine Vielzahl an Versuchsplänen, die sich sowohl in ihrer Komplexität als auch in ihrer Anwendbarkeit auf diverse Systeme unterscheiden. Generell gilt das allgemeine Ziel, mit möglichst wenigen Versuchen maximale Information für das zu untersuchende System zu erhalten. Dies gestaltet sich jedoch mit steigender Anzahl an Faktoren eines Versuches kompliziert. Die folgenden Abschnitte stellen lediglich einen Auszug des Forschungsgebiets der statistischen Versuchsplanung dar, und es sollen nur für die gestellte Problematik geeignete Methoden vorgestellt werden. Daneben gibt es noch weitere Verfahren, wie das *Yates Standard* oder *Plackett-Burman Design* [110], sowie das *Taguchi Design* [111]. Jedoch sind bei den ersten beiden sowohl Wechselwirkungen als auch z.T. Haupteffekte miteinander vermengt und bei letzterem Wechselwirkungen gar nicht bestimmbar. Aus diesem Grund sind diese Verfahren für eine generelle Prozessanalyse ungeeignet [112].

### ◆ Verwendete Begrifflichkeiten

**Effekt:** Bezeichnet die Änderung einer im Versuchsplan untersuchten Ausgangsgröße. Es wird zwischen Haupt- und Wechseleffekten oder Wechselwirkungen  $n$ -ten Grades unterschieden. Wechseleffekte beschreiben die mittlere Veränderung der Ausgangsgröße bei Änderung mehrerer Faktoren.

**Effizienz:** Die Varianz der erhaltenen Schätzfunktion.

**Faktor:** Bezeichnet die Parameter, die untersucht werden. Diese werden Parameterräumen zugeordnet.

**Nullhypothese  $H_0$ :** Für statistische Versuche werden immer eine Nullhypothese  $H_0$  sowie eine dazugehörige Alternativhypothese  $H_1$  formuliert. Für die statistische Versuchsplanung lautet die Nullhypothese in den meisten Fällen: Der beobachtete Faktor besitzt keinen Effekt auf die Ausgangsgröße. Die Alternativhypothese lautet somit: Der beobachtete Faktor besitzt einen Effekt auf die Ausgangsgröße.

**Orthogonalität:** Ein Versuchsplan ist orthogonal, wenn die Effekte eines beliebigen Faktors durch die Effekte der anderen Faktoren ausgeglichen werden (Summierung auf null). Die Orthogonalität stellt sicher, dass der Effekt eines Faktors oder einer Wechselwirkung separat vom Effekt anderer Faktoren oder Wechselwirkungen im Modell geschätzt werden kann.

**p-Wert:** (alternativ: Signifikanzwert, Überschreitungswahrscheinlichkeit): Ein Evidenzmaß für die Glaubwürdigkeit der Nullhypothese  $H_0$  [113].

**Residuum:** Eine berechnete Größe, die den vertikalen Abstand zwischen einem beobachteten Wert und der Regressionsgerade angibt.

**Stufe:** Faktoren nehmen innerhalb ihres Parameterraumes je nach Versuchsplanung und Einzelversuch das Maximum, den Mittelwert oder das Minimum ein.

### 2.7.1 One-Factor-at-a-time (OFAT)

Bei der *One-factor-at-a-time* (OFAT) Versuchsplanung werden zunächst die Parameter, welche einen Einfluss auf den Prozess haben, einzeln untersucht. Nun wird ein Parameter variiert, während alle anderen konstant gehalten werden. Wurde das Optimum des Parameters gefunden, wird nun dieser konstant gehalten und der nächste variiert. Dies wird solange fortgeführt, bis für alle Parameter das vermeintliche Optimum gefunden wurde. Dieses Vorgehen ist sehr aufwändig, und der Versuchsaufwand steigt exponentiell mit der Anzahl der zu untersuchenden Parameter. Ferner können Effekte höherer Ordnung nicht betrachtet werden, da immer nur ein Faktor variiert werden darf. So muss das gefundene Optimum keineswegs ein globales Optimum darstellen.

### 2.7.2 Vollfaktorieller Versuchsplan

Um den vollständigen Parameterraum abzudecken, liegt es nahe, alle möglichen Kombinationen aus Faktoren zu untersuchen. So ergibt sich eine einfache Gleichung zur Bestimmung der benötigten Anzahl an  $n$  Versuchen für  $m$  Faktoren mit  $x$  Stufen:

$$n_{\text{Versuche}} = x_{\text{Stufen}}^{m_{\text{Faktoren}}} \quad 2.24$$

Dem Anwender ist es durch diese Versuchsplanung möglich, Effekte 1. Ordnung (Effekte einzelner Faktoren), Effekte 2. Ordnung (mehrdimensionale Effekte wie bspw. quadratische Effekte) sowie Wechselwirkungen zwischen Faktoren zu ermitteln. Bei geringer Anzahl an Faktoren und Stufen ist ein vollfaktorieller Versuchsplan noch sehr gut umsetzbar. Werden aber z.B. 5 Faktoren mit 3 verschiedenen Stufen untersucht, sind bereits 243 Einzelversuche erforderlich. Eine so hohe Anzahl an Versuchen ist nicht effizient, da der Aufwand niemals in einem wirtschaftlichen Verhältnis zu den gewonnenen Erkenntnissen stehen wird. Für komplexere Systeme wird eine Versuchsplanung benötigt, die einerseits den Ergebnisraum möglichst vollständig abdeckt und andererseits die Anzahl der Versuche minimiert, ohne wichtige Effekte zu ignorieren oder zu verschleiern.

### 2.7.3 Teilfaktorieller Versuchsplan

Durch sogenannte teifaktorielle Versuchspläne kann der experimentelle Aufwand minimiert werden, indem Faktoren oder Versuche herausfallen. Das sorgt allerdings für eine geringere Genauigkeit, da es geschehen kann, dass Haupteffekte und 2-Faktor-Wechselwirkungen vom Anwender nicht mehr unterschieden werden können. Teifaktorielle Versuchspläne sind daher Kompromisse, welche zugunsten der Wirtschaftlichkeit getroffen werden, infolge derer die Differenzierbarkeit von Effekten aber vernachlässigt wird. Um den Informationsverlust gering zu halten, benötigt die statistische Versuchsplanung ein Modell, welches den möglichen Parameterraum zwar vollständig abdeckt, gleichzeitig aber die Anzahl an Experimenten möglichst niedrig hält. Ebenso sollten auftretende Effekte mit einer hohen Sicherheit explizit den entsprechenden Faktoren oder  $n$ -fachen Wechselwirkungen von Faktoren zugeordnet werden können. Dazu werden teifaktorielle Versuchspläne in verschiedene Auflösungsstufen unterteilt. Je größer diese ist, desto höher ist der Grad der Wechselwirkungen, die einerseits mit den Haupteffekten und andererseits untereinander unvermengt sind [111].

## 2.7.4 Definitive Screening Design

Das dreistufige *Definitive Screening Design* (DSD) wurde 2019 von *Bradley Jones und Christopher J. Nachtsheim* eingeführt [19]. Damit sollen die Schwächen 2-stufiger teil- und vollfaktorieller Versuchspläne durch eine geschickte Wahl der Versuche umgangen werden, wobei das Hauptaugenmerk auf der Minimierung der Versuchsdurchläufe liegt. Allgemein bezeichnet  $x_{i,j}$  die Einstellung des  $j$ -ten Faktors für den  $i$ -ten Durchlauf. Für  $m$  Faktoren werden  $2m+1$  Durchläufe benötigt, die auf  $m$  gespiegelten Paaren und einem Mittelpunktslauf (center run) basieren. Tabelle 2-3 zeigt die dazugehörige Versuchsmatrix. Mit Ausnahme des center runs hat jeder Durchlauf genau einen Faktor auf seiner 0-Stufe und alle anderen werden mit den Maxima (+1) bzw. Minima (-1) ihres jeweiligen Parameterraums belegt.

Tabelle 2-3: Aufbau einer DSD-Versuchsmatrix mit  $2m+1$  Durchläufen für  $m$  Faktoren in drei Stufen (-1, 0, +1) [19]

Versuchspaar (gespiegelt)	Versuch $i$	Stufen der Faktoren				
		$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$x_{i,3}$	...	$x_{i,m}$
1	1	0	$\pm 1$	$\pm 1$	...	$\pm 1$
	2	0	$\mp 1$	$\mp 1$	...	$\mp 1$
2	3	$\pm 1$	0	$\pm 1$	...	$\pm 1$
	4	$\mp 1$	0	$\mp 1$	...	$\mp 1$
3	5	$\pm 1$	$\pm 1$	0	...	$\pm 1$
	6	$\mp 1$	$\mp 1$	0	...	$\mp 1$
:	:	:	:	:	:	:
$m$	$2m-1$	$\pm 1$	$\pm 1$	0	$\pm 1$	0
	$2m$	$\mp 1$	$\mp 1$	0	$\mp 1$	0
center run	$2m+1$	0	0	0	...	0

Der center run ist erforderlich für die Schätzung der Populationsvarianz und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. Die Werte der  $\pm 1$ -Einträge werden in den ungeraden Läufen mit Hilfe eines Algorithmus hinsichtlich einer Maximierung der Determinante der Matrix (D-Optimalität) ermittelt. Die  $\mp 1$ -Werte der geraden Läufe ergeben sich durch Multiplikation eines jedes Wertes der vorhergehenden Reihe mit -1. Die Versuchspalten sind orthogonal zueinander angeordnet, d.h. ihr Kreuzprodukt ergibt 0. Dadurch werden die Effekte eines beliebigen Faktors durch die Effekte der anderen Faktoren ausgeglichen (Summierung auf null). Die Orthogonalität stellt sicher, dass der Effekt eines Faktors oder einer Wechselwirkung separat vom Effekt anderer Faktoren oder Wechselwirkungen im Modell geschätzt werden kann [114].

Diese Anordnung bietet laut Jones und Nachtsheim 6 prägnante Vorteile:

1. Die minimale Anzahl benötigter Versuche für  $m$  Faktoren beträgt  $2m+1$
2. Haupteffekte, welche alleinig durch Änderung einzelner Faktoren beeinflusst sind, werden nicht beeinträchtigt durch das Vorhandensein von 2-Faktor-Wechselwirkungen
3. Unterschiedliche 2-Faktor-Wechselwirkungen sind untereinander differenzierbar, auch wenn sie korreliert sein können
4. Alle quadratischen Effekte sind unabhängig von der Anzahl linearer und quadratischer Haupteffekte schätzbar
5. Quadratische Effekte sind orthogonal zu den Haupteffekten sowie teilweise differenzierbar von 2-Faktor-Wechselwirkungen
6. Mit 6 bis 12 Faktoren ist das Modell in der Lage, alle quadratischen Effekte, an denen 3 oder weniger Faktoren beteiligt sind, mit einer hohen statistischen Effizienz vorherzusagen.

DSD nutzt für die Ermittlung einer Vorhersagefunktion über den nicht linearen Zusammenhang zwischen der zu optimierenden Zielgröße  $y_i$  und den Parametern  $x_i$  die Methode der linearen Regression. Dabei werden alle möglichen Haupteffekte  $x_{i,j}$ , alle 2-Faktor-Wechselwirkungen  $x_{i,j}x_{i,k}$  sowie alle quadratischen Effekte  $x_{i,j}^2$  berücksichtigt, und es gilt:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^m \beta_j x_{i,j} + \sum_{j=1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \beta_{jk} x_{i,j} x_{i,k} + \sum_{j=1}^m \beta_{jj} x_{i,j}^2 + \varepsilon_i \quad 2.25$$

$$i = 1, \dots, 2m + 1$$

Hierbei sind  $\beta_{0,\dots,j,jk,jj}$  die dazugehörigen unbekannten Modellkonstanten und  $\varepsilon_i$  der Streubereich der Normalverteilung [19]. Das beste Modell zweiter Ordnung (mit Haupt-, Interaktions- und quadratischen Effekten) wird auf Grundlage des *Bayesian-Information-Criterion* (BIC) ausgewählt [115]. BIC ist ein Schätzkriterium zur Auswahl eines „guten“ Modells, welches Überanpassung (*overfitting*) vermeidet und die Vorhersagewerte gut erklären kann. Zur Bewertung der Modellgüte wird der Wert der *Log-Likelihood* Funktion herangezogen. Davon wird als Strafterm das Produkt aus der Anzahl geschätzter Parameter und dem natürlichen Logarithmus der Anzahl geschätzter Beobachtungen abgezogen. Der Strafterm des BIC passt sich der Größe der Stichprobe an. Im klassischen Regressionsmodell und unter Normalverteilungsannahme der Störterme kann das BIC nach Gl. 2.26 dargestellt werden [116]:

$$\text{BIC}(P) = n \ln(\hat{\sigma}^2) + |P \ln(n)| \quad 2.26$$

mit  $P$  die Anzahl der im Modell enthaltenen Parameter,  $n_B$  die Anzahl der Beobachtungen und  $\hat{\sigma}^2 = \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / n$  der Schätzer der Fehlervarianz mit  $y_i$  und  $\hat{y}_i$  als beobachtetem bzw. angepasstem Wert des  $i$ -ten Faktors.

Anschließend werden die signifikanten Faktoren anhand eines Wirkungsflächenmodells ermittelt. Der  $p$ -Wert, das Evidenzmaß der Nullhypothese, macht eine Aussage über die Signifikanz einzelner Parameter. Je niedriger der  $p$ -Wert ist, desto wichtiger ist der Faktor bzw. Effekt für den Prozess, der als signifikant definiert ist, wenn  $p < 0,05$  ist [117]. Der  $p$ -Wert ist die Randwahrscheinlichkeit in der Standard- $t$ -Verteilungskurve und wird durch Integrieren der Standard- $t$ -Verteilungsfunktion von  $t$  bis unendlich berechnet [130].

## 2.7.5 Vergleich der Methoden und Auswahl des Modells

Tabelle 2-4 bietet einen Überblick über die Eigenschaften der vorgestellten Versuchspläne und zeigt, dass das *Definitive Screening Design* für die geforderte Untersuchung ideal ist. Es können 6 Faktoren in 3 Stufen mit einer minimalen Anzahl von 13 Versuchen analysiert und gleichzeitig quadratische Effekte sowie signifikante Wechselwirkungen erkannt werden. Die vollfaktorielle Versuchsplanung würde zwar alle Wechselwirkungen und zusätzlich auch kubische Effekte erkennen, aber wie in Abbildung 2-26 zu sehen ist, wäre der dafür notwendige Versuchsaufwand um Größenordnungen höher.

Tabelle 2-4: Vergleich möglicher Methoden der statistischen Versuchsplanung hinsichtlich ihrer Eigenschaften

Versuchsplan Eigenschaften	Vollfaktoriell	Teilfaktoriell	DSD
Orthogonalität	✓	✓	✓
Quadratische Effekte	✓	-	✓
Kubische Effekte	✓	-	-
Wechselwirkungen	✓	teilweise	teilweise
Anzahl der Versuche	$n_{\text{Versuche}} = x_{\text{Stufen}}^{m_{\text{Faktoren}}}$	mittel	$2m+1$

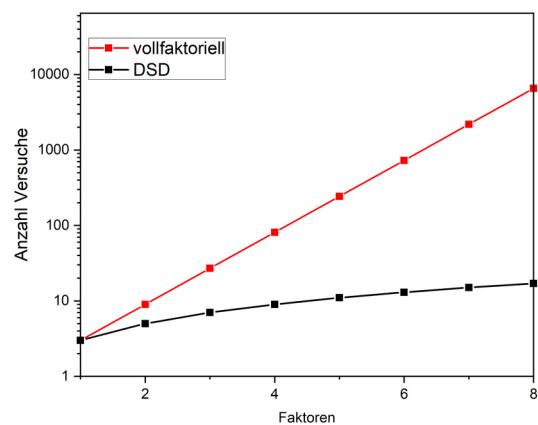


Abbildung 2-26: Vergleich der Versuchszahl zwischen vollfaktorieller Versuchsplanung und DSD in Abhängigkeit der Anzahl an Faktoren mit 3 Stufen

# 3 Methoden

Zunächst werden in Kap. 3.1 - 3.4 die verwendeten Substrate, Präkursorenlösungen und Charakterisierungstechniken und Messbedingungen sowie die Verfahren zur Probenherstellung vorgestellt. Kap. 3.5 beinhaltet die Methoden zur Analyse und Optimierung der Pyrolyse sowie der Kristallisation, die beiden Teilschritte der Wärmebehandlung zur Ausbildung der REBCO-Phase.

## 3.1 Substrate und Präkursorenlösungen

Die Nutzung verschiedener Substrate und Präkursorenlösungen ist damit begründet, dass zu Beginn dieser Arbeit die Untersuchungen in Kooperation mit einem Industriepartner für die Optimierung der CSD-YBCO-Schicht bei der Herstellung von *all-solution*-Bandleitern auf RABiTS-Substraten stattfanden und dafür auch seine Substrate und Präkursorenlösung genutzt wurden. Jedoch stellte sich bei der Überprüfung des für die Pyrolyse optimierten Zeit-Temperatur-Profils heraus, dass die einzelnen Chargen an Substraten eine schlechte und auch schwankende Texturgüte für die *out-of-plane*-Orientierung der obersten CeO<sub>2</sub>-Pufferschicht aufwiesen. Deshalb wurde nach der thermischen Analyse für die folgende Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen (s. Kap. 4.4.2) zu Hastelloy IBAD-Substraten gewechselt. Nach Kap. 2.4 ermöglicht die Kristallisation einer CSD-REBCO-Schicht auf IBAD-Substraten hochtexturierte und defektarme IBAD-CSD-REBCO-Schichten. Dieses Verfahren besitzt großes Potential für die industrielle Rolle-zu-Rolle-Produktion von REBCO-Bandleitern mit verbesserten technisch-ökonomischen Merkmalen wie einer hohen Stromdichte und Produktionsrate sowie einfache Skalierbarkeit bei gleichzeitig geringen Herstellungskosten. Des Weiteren führten Lieferschwierigkeiten von Yttriumpropionat dazu, dass in Kap. 4.4.2 auch ein Wechsel zu Erbiumpropionat und damit von der YBCO-Präkursorenlösung zur ErBCO-Präkursorenlösung erfolgte. Dafür wurde dann auch die am Institut genutzte Stöchiometrie gewählt. Folglich wurde auch für die Untersuchung der Kristallisation die ErBCO-Präkursorenlösung auf IBAD-Substraten genutzt.

### 3.1.1 Substrate

Für die Untersuchungen werden die drei in Abbildung 3-1 dargestellten Substrate genutzt.

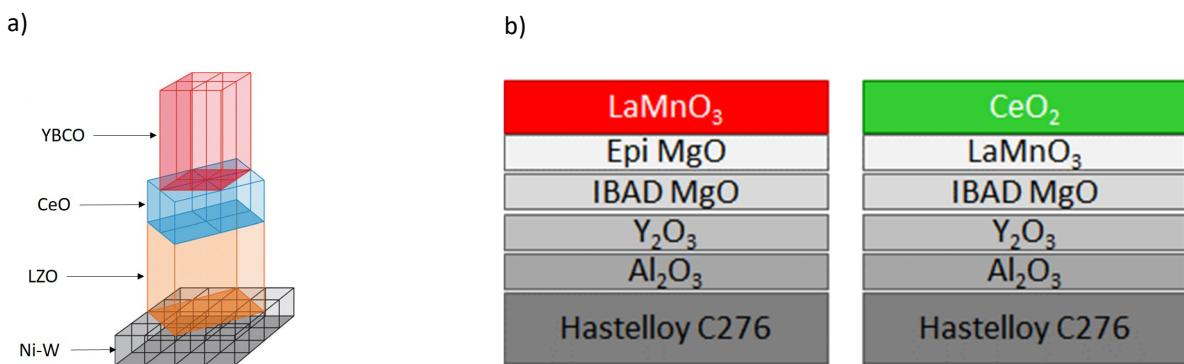


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung der Schichtarchitektur für die in dieser Arbeit genutzten Substrate a) RABiTS-Substrat mit CeO<sub>2</sub> als *top-layer* und YBCO als exemplarische HTS-Schicht [102] und b) IBAD-Substrate mit LaMnO<sub>3</sub> und CeO<sub>2</sub> als *top-layer*. Bei LaMnO<sub>3</sub> ist eine zusätzliche homoepitaktische (epi) MgO-Schicht abgeschieden. Auf allen drei Substraten wächst die HTS-Schicht um 45° verdreht gegenüber dem *top-layer*.

Zum einen wird ein RABiTS-Substrat der Firma Deutsche Nanoschicht GmbH aus Nickel und 5 mol.-% Wolfram (Ni-5 at.-% W) mit einer Pufferarchitektur aus Lanthan-Zirkonium-Oxid (LZO) und CeO<sub>2</sub> genutzt. Dabei handelt es sich um 80 µm dicke und 10 mm breite Bänder. Zudem kommen zwei Arten von 70 µm dicken und 12 mm breiten IBAD-Substraten aus Hastelloy der Firma SuperOx zum Einsatz, um dabei auch den unter Kap. 2.6.3.3

genannten Einfluss der Gitterfehlpassung der Pufferschicht auf die Wachstumsvorgänge zu untersuchen (vgl. Tabelle 2-1). Diese unterscheiden sich mit  $\text{CeO}_2$  bzw.  $\text{LaMnO}_3$  in ihrer obersten Pufferschicht (*top-layer*) und auch hinsichtlich der darunterliegenden  $\text{MgO}$ -Schicht. Diese ist beim Substrat mit  $\text{LaMnO}_3$  homoepitaktisch (epi) abgeschieden. In Abbildung 3-1 sind die Schichtarchitekturen der verwendeten Substrate schematisch abgebildet. Dabei wächst in allen drei Fällen die HTS-Schicht um  $45^\circ$  verdreht gegenüber dem *top-layer*.

### 3.1.2 Synthese der Präkursorenlösungen

Für die beiden *low-fluorine*-Präkursorenlösungen (Kap. vgl. 0) werden die Präkursorsalze Yttriumpropionat bzw. Erbiumpropionat  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3$  bzw.  $\text{Er}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3$  mit Bariumtrifluoracetat  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  und Kupferpropionat  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  im molaren Verhältnis 1,3:1,8:3 bzw. 1:2:3 sowie jeweils 9 g/L Ethylcellulose zur Steigerung der Viskosität mit einer Analysenwaage Ag135 von Mettler Toledo eingewogen. Durch die *low-fluorine*-Präkursorenlösungen sollen höhere Heizraten bei der Pyrolyse möglich sein, ohne dass es dabei zur Rissbildung kommt (vgl. Abbildung 2-10b). Die Steigerung der Viskosität ist für ein gutes Beschichtungsergebnis mit der Schlitzdüse für die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen nötig. Als Lösemittel wird ein Gemisch aus Methanol mit 10 Vol.-% einer Mischung aus gleichmäßigen Massenanteilen der *n*-Alkohole Methanol bis Tetradecanol (OH-Mix) vorgelegt (s. Tabelle 7-1 mit allen Siedepunkten im Anhang). Darin wird unter leichter Wärme bei einer Temperatur von ca.  $30^\circ\text{C}$  unter kontinuierlichem Rühren eine 0,18 molare Lösung bzgl. des Ytriums bzw. 0,25 molare Lösung bzgl. Erbiums angesetzt. Die Präkursorenlösung wird mit Methanol auf das Zielvolumen aufgefüllt. Zur Synthese von 25 ml Präkursorenlösung dienen 2,5 ml OH-Mix und ca. 16 ml Methanol als Lösemittel. Tabelle 3-1 zeigt die Einwaagen der Präkursoren und Lösemittel sowie ihre prozentualen Massenanteile am gesamten Feststoff und an der Präkursorenlösung, im Folgenden als YBCO- bzw. ErBCO-Lösung bezeichnet.

Tabelle 3-1: Einwaage der Präkursoren und Volumen an Lösemittel zum Ansetzen von je 25 ml einer 0,18 molaren 1,3:1,8:3 YBCO-Lösung und einer 0,25 molaren 1:2:3 ErBCO-Lösung mit ihren prozentualen Massenanteilen

YBCO-Lösung	Präkursoren				Lösemittel	
	Y-Prop	Ba-TFA	Cu-Prop	Ethylcellulose	OH-Mix	MeOH
Einwaage (g)	1,387	2,264	2,178	0,225	2,014	12,87
Einwaage (ml)	---	---	---	---	2,5	16,25
m.-% Feststoff	22,9	37,40	35,97	3,72	---	---
m.-% Lösung	6,62	10,81	10,40	1,07	9,62	61,47

ErBCO-Lösung	Präkursoren				Lösemittel	
	Er-Prop	Ba-TFA	Cu-Prop	Ethylcellulose	OH-Mix	MeOH
Einwaage (g)	2,415	4,542	3,932	0,225	2,014	12,87
Einwaage (ml)	---	---	---	---	2,5	16,25
m.-% Feststoff	21,73	40,87	35,38	2,02	---	---
m.-% Lösung	9,29	17,47	15,12	0,87	7,75	49,50

## 3.2 Thermische Analyse

Meist werden Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) kombiniert (TG-DTA), um qualitative Aussagen über ablaufende Reaktionen und Phasenumwandlungen treffen zu können [118]. Quantitative Aussagen sind mittels Differenzkalorimetrie (engl.: *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) möglich, die in dieser Arbeit nicht erfolgt sind. Hierbei wird im Gegensatz zur DTA nicht die Temperaturdifferenz bei gleichbleibendem Wärmestrom, sondern der zugeführte Wärmestrom gemessen, der zur Temperaturerhöhung der Probe notwendig ist, um spezifische kalorimetrische Werte, wie z.B. Schmelz- und Reaktionsenthalpie zu bestimmen [119].

### 3.2.1 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung der Probe während eines definierten Zeit-Temperatur-Profilen sowie in einer definierten Atmosphäre gemessen. Dabei wird nicht die Probentemperatur im Tiegel, sondern die Temperatur der Heizung geregelt, und die Probentemperatur folgt passiv. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3-2a dargestellt, Abbildung 3-2b zeigt den für die Untersuchungen von Kurzproben genutzten großen Tiegel.

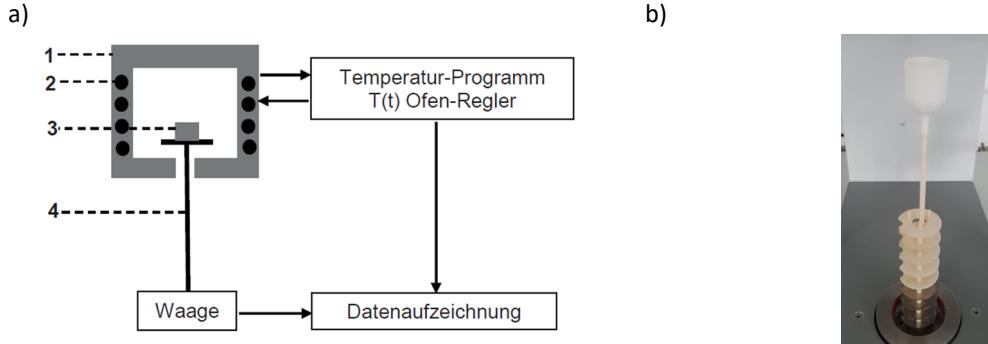


Abbildung 3-2 a) Schematischer Aufbau eines TG-Analysesystems mit Messzelle (1), Heizelementen (2), Probentiegel (3) und Probenhalterung mit Thermoelement (4) [118] b) verwendeter Probentiegel für TG-Messung von mit Präkursorenlösung beschichteten RABiTS-Kurzproben der Größe 1 cm x 1 cm

Die Probe befindet sich dabei in einem Probentiegel, welcher mit einer automatisch kompensierenden Waage verbunden ist und somit eine kontinuierliche Messung der Gewichtsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht. Diese Massenänderung kann sowohl durch physikalische Prozesse, wie Verdampfen oder Sublimieren als auch durch thermochemische Prozesse, wie Zersetzung oder Reaktionen mit den Prozessgasen (z.B. Oxidation), auftreten. Die Probentemperatur bzw. die Ofentemperatur wird meistens entweder mit konstanter Heizrate  $\dot{T} = dT/dt$  erhöht bzw. isotherm gehalten. Dabei wird die Probenmasse  $m$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  bzw. der Zeit  $t$  aufgetragen und daraus die Massenänderung  $\Delta m$  als Differenz zur Anfangsmasse  $m_0$  der Probe nach Gl. 3.1 bestimmt [118]:

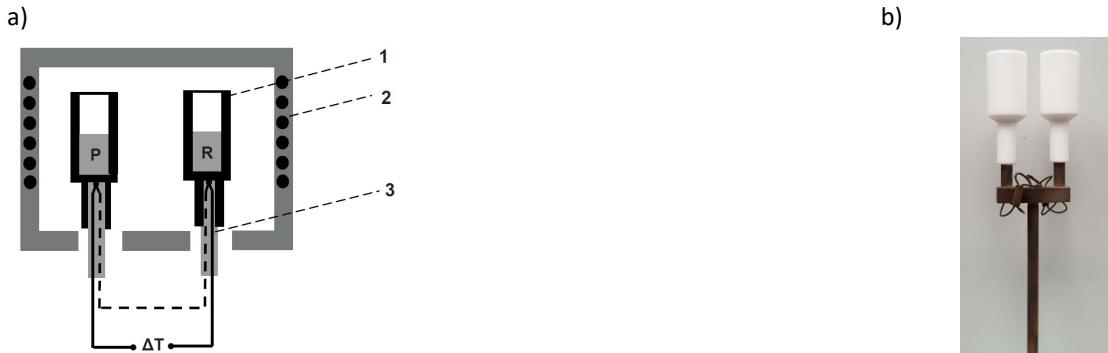
$$\Delta m(T) = m(T) - m_0 \quad 3.1$$

Wird vom TG-Signal die Ableitung nach der Temperatur  $dm(t)/dT$  aufgetragen, ergibt sich daraus die differenzierte thermogravimetrische Kurve (dTG-Kurve). Damit können auch kleine oder schlecht aufgelöste Massenänderungen leichter erkannt und die Temperatur des maximalen Masseverlusts  $(dm/dT)_{\max}$  bestimmt werden.

### 3.2.2 Differenzthermoanalyse

Bei der Differenzthermoanalyse (DTA) befindet sich im Ofen neben dem Probentiegel ein zweiter leerer Referenzriegel. Beide unterliegen dem gleichen Temperatur-Zeit-Programm, wodurch die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Probe und Referenz bestimmt werden kann (s. Abbildung 3-3a). Der genutzte Messaufbau ist in Abbildung 3-3b dargestellt. Bei gleicher Wärmekapazität von Probe und Referenz und gleichen Wärmeübergängen zur Umgebung handelt es sich um eine ideale thermische Symmetrie der Messanordnung, und die Wärmestrome vom Ofen zur Probe und zur Referenz sind gleich groß. Dadurch werden Probe und Referenz gleich schnell erwärmt, sodass für die Temperaturdifferenz  $\Delta T = 0$  gilt. Wird aber bspw. durch eine exotherme bzw. endotherme Reaktion in der Probe Wärme freigesetzt bzw. verbraucht oder ändert sich die Wärmekapazität aufgrund einer Phasenumwandlung, wird die Temperaturdifferenz ungleich null und bewirkt eine Änderung des Wärmestroms vom Ofen zur Probe. Diese Änderung ist ein Maß für den Reaktionswärmestrom und charakteristisch für die jeweilige Probenreaktion. Bei exothermen Reaktionen steigt die Probentemperatur während der Aufheizrate stärker an als die der Referenz, wohingegen es bei endothermen Reaktionen gerade umgekehrt verläuft. Dahingegen bleibt die Probentemperatur beim Schmelzen eines reinen Metalls beim Erreichen der Schmelztemperatur

konstant, bis die gesamte Probe geschmolzen ist. Sind entsprechende Vergleichskurven bekannt, können mit diesem Verfahren Substanzen identifiziert werden.



## 3.3 Analyse von Textur und Morphologie der Schicht

### 3.3.1 Röntgendiffraktometrie zur Texturanalyse

Für die Phasenanalyse und Texturbestimmung der Dünnschichten mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-Ray Diffraction – XRD*) wird standardmäßig die Bragg-Brentano-Geometrie genutzt. Dies geschieht mittels  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung einer Kupferkathode im Röntgenvollautomaten *SmartLab* der Firma *Rigaku*. Bei Verwendung monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  wird die einfallende Röntgenstrahlung an den Netzebenen des kristallinen Festkörpers teilweise reflektiert (Abbildung 3-4a). Dabei tritt an einer Netzebenenschar mit dem Gitterabstand  $d_{hkl}$  mit den Miller'schen Indizes ( $hkl$ ) konstruktive Interferenz auf, wenn der Gangunterschied (rot) zwischen den an den einzelnen Ebenen reflektierten Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Dafür muss die Bragg'sche Beugungsbedingung nach Gl. 3.2 mit  $\theta$  als Braggwinkel und dem Parameter  $n \in \mathbb{N}$  als Ordnung des Reflexes erfüllt sein:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad 3.2$$

Wie bereits erwähnt, beschreibt die *out-of-plane*-Orientierung die Vorzugsrichtung der Textur senkrecht zur Substratoberfläche und die *in-plane*-Orientierung eine Vorzugsorientierung in der Filmbene (vgl. Kap. 2.2.1), wobei diese nur bei Vorhandensein einer *out-of-plane*-Orientierung auftritt. Demnach führt eine schärfere *out-of-plane*-Orientierung auch zu einer besseren *in-plane*-Orientierung, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ . Aus diesem Grund dient in dieser Arbeit die Bestimmung der *out-of-plane*-Orientierung als Maß für die Texturgüte. Die Definition der Winkel bei der Röntgendiffraktometrie zeigt Abbildung 3-4b. Eine umfassende Darstellung der Theorie zur Röntgenbeugung findet sich in [120].

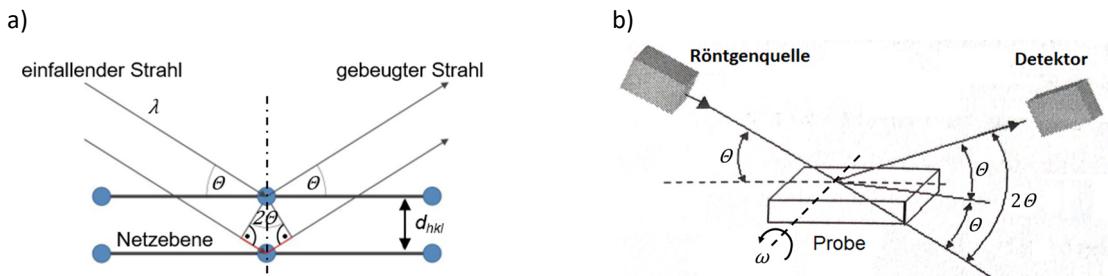


Abbildung 3-4: a) Schematische Darstellung der Vielfachreflexion an Gitterebenen nach der Bragg'schen Beugungsbedingung nach [93] Dabei wird vom einfallenden und gebeugten Röntgenstrahl der Winkel  $2\theta$  eingeschlossen. b) Definition der Winkel bei der Röntgendiffraktometrie

## $\theta$ - $2\theta$ -Scan zur Phasenanalyse

Beim  $\theta$ - $2\theta$ -Scan wird der Detektor unter einem Winkel von  $2\theta$  gegenüber der Primärstrahlrichtung ausgerichtet. Während der Drehung der Probe um die  $\omega$ -Achse mit  $\omega = \theta$  fährt der Detektor simultan im gleichen Drehsinn mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit auf die neue  $2\theta$ -Position. Unter Erfüllung der Bragg'schen Beugungsbedingung führen Netzebenenscharen, deren Normalenvektor parallel zur Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl liegt, zum Auftreffen gebeugter Röntgenstrahlung auf den Detektor. Über Gl. 3.2 kann mit dem  $2\theta$ -Wert des Intensitätsmaximums der dazugehörige Gitterabstand  $d_{hkl}$  zur Bestimmung der Phase berechnet werden.

## Rockingkurve zur Bestimmung der *out-of-plane*-Orientierung

Aussagen über die Verteilung von Domänen mit unterschiedlichen Orientierungen lassen sich mittels  $\omega$ -Scan, der sogenannten Rockingkurve (RK), tätigen. Dabei wird das Diffraktometer so eingestellt, dass der Reflex einer bestimmten Netzebenenschar ( $hkl$ ), d. h. die untersuchte Vorzugsorientierung, in den Detektor fällt, wobei gleichzeitig  $2\theta$  die Bragg'sche Beugungsbedingung für die entsprechende Netzebene erfüllen muss. Dann wird der Detektor bei diesem  $2\theta$ -Winkel fixiert und die Probe ausgehend vom einfachen Bragg-Winkel  $\theta$  um die  $\omega$ -Achse in beide Richtungen verkippt ( $\pm \Delta\omega$ ), sodass die einzelnen Kristallite nach und nach in die richtige Streu geometrie bewegt werden (s. Abbildung 3-5). Die dabei gemessene Intensitätsverteilung des  $\omega$ -Scans gibt die Verkipplungsverteilung der Kristallite um die ausgewählte Vorzugsorientierung und damit ihre *out-of-plane*-Orientierung wieder. Die Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum* – FWHM) der erhaltenen Intensitätsverteilung über  $\omega$  ist ein Maß für die Streuung der Normalenrichtungen der ( $hkl$ )-Netzebenen um die Vorzugsorientierung.

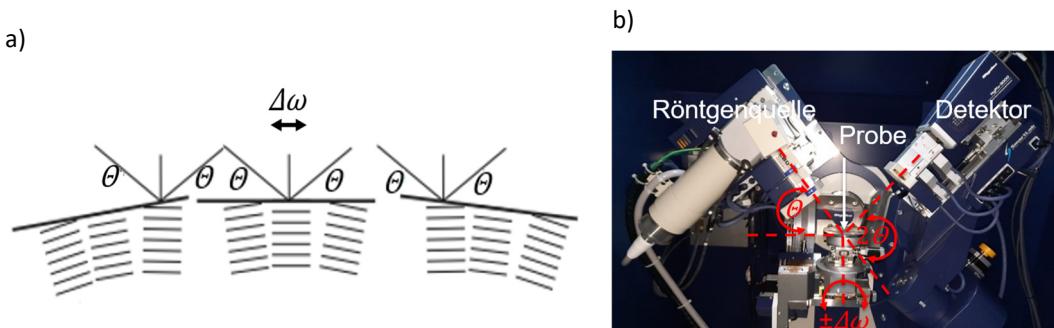


Abbildung 3-5: a) Schematische Darstellung der Rockingkurve-Messung nach [120]. Dabei muss  $2\theta$  die Bragg'sche Beugungsbedingung für die entsprechende Netzebene der Vorzugsorientierung erfüllen. Bei fixiertem  $2\theta$ -Winkel für den Detektor wird die Probe ausgehend vom einfachen Bragg-Winkel  $\theta$  um den Winkel  $\pm \Delta\omega$  verkippt. Der gemessene  $\omega$ -Scan gibt die Verkipplungsverteilung der Kristallite, d.h. ihre *out-of-plane*-Orientierung, um die Vorzugsorientierung wieder. b) Rockingkurve-Messung im verwendeten SmartLab.

### 3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie zur Analyse der Schichtmorphologie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl.: *Scanning Electron Microscopy* – SEM) wird die Probenoberfläche zur Bildgebung mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl zeilenweise abgerastert. Durch Wechselwirkungen der einfallenden Primärelektronen mit der Probe werden durch elastische und inelastische Streuprozesse unter anderem Sekundärelektronen (engl.: *Secondary Electrons* – SE), rückgestreute Elektronen (engl.: *Backscattered Electrons* – BSE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgenstrahlung erzeugt. Durch Detektion dieser Wechselwirkungen lassen sich Aussagen über die Beschaffenheit der Probe treffen. Die meisten REM-Aufnahmen in dieser Arbeit werden mit Sekundärelektronen (SE) erstellt, die sich in einer geringen Eindringtiefe von wenigen Å in der Filmschicht durch inelastische Streuung der Primärelektronen bilden. Zur Visualisierung wird die Intensität des detektierten Signals in Abhängigkeit vom Probenort abgebildet. Damit lässt sich die Topografie der Probenoberfläche darstellen. Aufgrund des vergleichsweise kleinen Volumens, in dem die SE gebildet werden, besitzen die Aufnahmen eine sehr hohe Auflösung (wenige nm). Zusätzlich können auch rückgestreute Elektronen (BSE)

die Randschicht ein zweites Mal durchqueren und dann detektiert werden, um Informationen aus tieferen Bereichen der Probe zu erhalten. Abbildung 3-6 zeigt, aus welchen unterschiedlich ausgedehnten Bereichen um den einfallenden Elektronenstrahl die verschiedenen Signale stammen [121]. Zudem dient die REM-Analyse auch zur Untersuchung der Hohlraumbildung, um Aussagen über die Porosität der Schicht treffen zu können. Zur besseren Leitfähigkeit und um Aufladungserscheinungen entgegenzuwirken, werden die Proben mit Leitsilber sowohl beschichtet als auch befestigt. Die Untersuchungen werden an einem 1530 *Gemini* Gerät der Firma *LEO* durchgeführt (5 kV, spot 5.0). Standardmäßig werden sowohl Oberflächenaufnahmen als auch Querschnittsbilder (engl.: *cross-section*) aufgenommen. Zusätzlich sind Untersuchungen zur Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDX*) möglich, eine zur Röntgenspektroskopie gehörende Messmethode der Materialanalytik. Durch Anregung der Atome in der Probe mittels eines Elektronenstrahls bestimmter Energie senden diese dann Röntgenstrahlung in einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aus. Diese charakteristische Röntgenstrahlung gibt Auskunft über die Elementzusammensetzung der Probe.

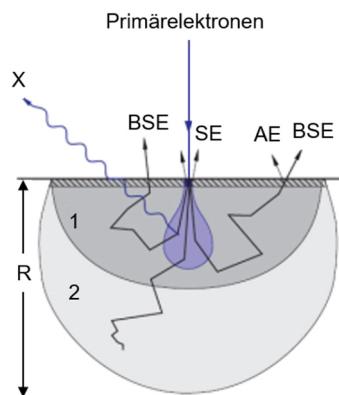


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der unterschiedlich ausgedehnten Bereiche 1 und 2 um den Auf treffpunkt des Primärstrahls, aus denen die verschiedenen Signale Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen (BSE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgenstrahlung (X) stammen [121].

## 3.4 Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften

### 3.4.1 Induktive Bestimmung von $T_c$ und $J_c$

Die induktiven  $T_c$ -Werte ( $T_{c,ind}$ ) werden mittels eines Messsystems zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften (engl.: *Physical Property Measurement System – PPMS*) der Firma *Quantum Design* gemessen (Abbildung 3-7a). Hierzu wird ein eigens am Institut modifizierter Probenhalter verwendet, s. Abbildung 3-7b.

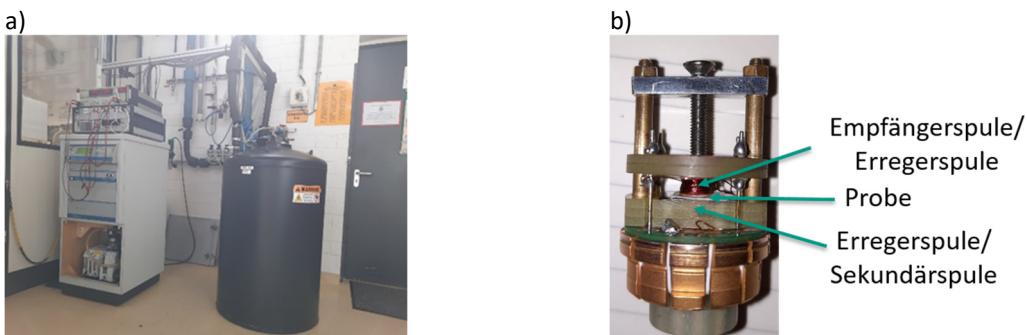


Abbildung 3-7: a) PPMS für  $T_{c,ind}$ -Messung, in dem der Probenhalter während der Messung platziert und mittels Helium gekühlt wird b) Die Probe befindet sich während der  $T_{c,ind}$ -Messung zwischen Erreger- und Empfängerspule des Probenhalters.

In diesem Probenhalter wird die Probe zwischen einer Erreger- und einer Empfängerspule (Primär- und Sekundärspule) geklemmt, der dann im Inneren des PPMS mittels Helium auf die Starttemperatur abgekühlt und danach

während der Messung mit einer definierten Heizrate aufgewärmt wird. Die Primärspule ist an einen Frequenzgenerator angeschlossen, der eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 13,333 kHz bei einer Amplitude von 10 mV liefert. Ein an die Sekundärspule angeschlossener *lock-in*-Verstärker registriert die induzierte Spannung, die im normalleitenden Zustand maximal ist, und misst die zwischen beiden Spulen auftretende Phasenverschiebung. Wird die Probe bei Unterschreiten der Sprungtemperatur supraleitend, schirmt sie das magnetische Wechselfeld ab, wodurch auch die induzierte Spannung als Messsignal stark abnimmt.

Für die induktive  $J_c$ -Bestimmung ( $J_{c,ind}$ ) bei 77 K ohne externes Magnetfeld ( $J_{c,ind,s.f.}(77\text{K})$ ), d. h.  $B = 0 \text{ T}$  (s.f. – *self-field*), und im Folgenden als  $J_c$  bezeichnet, wird das kommerziell erhältliche Messsystem *CryoScan* der Firma *THEVA* eingesetzt. Diese zerstörungsfreie Messmethode bei 77 K in einem Reservoir mit flüssigem Stickstoff liefert auch auf großflächigen Substraten eine hinreichend große Ortsauflösung, da die Proben mit dem Messkopf schachbrettartig mit einer Auflösung von 1 mm abgerastert werden. Dadurch lassen sich in kurzer Zeit Aussagen über die Homogenität der kritischen Stromdichte innerhalb der Probe treffen. Dabei befindet sich über der Probe ein Messkopf mit Erregerspule, an die über einen Verstärker eine Wechselspannung mit  $f_0 = 1 \text{ kHz}$  angelegt ist. Die in der Spule induzierte Spannung wird über einen *lock-in*-Verstärker gemessen. Das Magnetfeld der Spule induziert in den HTS-Schichten Abschirmströme, es liegt eine induktive Kopplung zwischen Supraleiter und Erregerspule vor. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Amplitude des Erregersignals steigt auch das Magnetfeld an der Oberfläche des Supraleiters, ebenso die zur Abschirmung notwendigen Ströme in der Probe. Sobald die kritische Stromdichte  $J_c$  im Supraleiter überschritten wird, dringt das Magnetfeld in den Supraleiter ein und das induzierte Signal in der Messspule folgt dem Erregersignal nicht mehr linear. Das Messsignal ist die dritte harmonische Entwicklung (dreifache Erregerfrequenz:  $3f_0 = 3 \text{ kHz}$ ) vom Anstieg des nichtlinearen Anteils der induzierten Spannung, die über die induktive Kopplung direkt am *lock-in*-Verstärker an der Erregerspule gemessen wird. Diese wird in Form einer Wechselspannungsamplitude  $U_{3f}$  gemessen und gegen den Erregerstrom der Spule ( $I_{\text{Spule}}$ ) aufgetragen. Aus der Kurve wird ein kritischer Erregerstrom der Spule bestimmt. Durch eine Kalibrierung an zuvor resistiv gemessenen Proben wird bei Kenntnis über die Schichtdicke auf  $J_c$  der untersuchten Probe geschlossen.

### 3.4.2 Resistive Bestimmung von $J_c$

Zur resistiven  $J_c$ -Bestimmung ( $J_{c,res}$ ) wird ebenfalls das PPMS verwendet, wobei nur ein maximaler Messstrom von 2 A zulässig ist. Deshalb erfolgt die Messung an photolithographisch strukturierten 20  $\mu\text{m}$  oder 50  $\mu\text{m}$  breiten Stegen, um die kritische Stromdichte zu erreichen. Zur besseren elektrischen Kontaktierung werden die Kontaktflächen mittels PLD-Verfahren mit Gold beschichtet (s. Abbildung 3-8a). Mit dem Messaufbau ist auch eine magnetfeldabhängige Messung ( $B = 0 – 9 \text{ T}$ ) der kritischen Stromdichte bei gegebener Temperatur möglich ( $J_{c,res}(B,T)$ ). Über Presskontakte wird für verschiedene Feldstärken bei konstanter Temperatur ein Gleichstrom  $I$  durch die Stege geleitet und solange erhöht, bis der Spannungsabfall  $U$  über die 1000  $\mu\text{m}$  lange Messstrecke einer kritischen elektrischen Feldstärke von  $E_{\text{krit}} = 10^6 \text{ V/cm}$  entspricht. Aus der gemessenen  $U$ - $I$ -Kennlinie kann mit der Breite des Steges, im Lichtmikroskop gemessen, und der Dicke des Filmes, aus Querschnitaufnahme im REM ermittelt, die kritische Stromdichte  $J_{c,res}(B,77 \text{ K})$  berechnet werden (s. Abbildung 3-8b).



Abbildung 3-8: a) Photolithographisch strukturierte Stege für die  $J_{c,res}$ -Messung; Länge: 1000  $\mu\text{m}$ , Breite 50  $\mu\text{m}$  (1, 2) und 20  $\mu\text{m}$  (3), an quadratischen, mit Gold beschichteten Kontaktflächen erfolgt die Stromeinleitung ( $I$ ) und der Spannungsabgriff ( $U$ ). Bei eingestellten  $B$  und  $T$  wird der Gleichstrom  $I$  durch einen Steg solange erhöht, bis der Spannungsabfall  $U$  über die Messtrecke von 1000  $\mu\text{m}$  einer kritischen elektrischen Feldstärke von  $E_{\text{krit}} = 10^6 \text{ V/cm}$  entspricht. b) Exemplarische Ermittlung von  $J_{c,res}$

## 3.5 Optimierung der Wärmebehandlung

Zunächst wird mittels thermischer Analyse der Präkursorenlösung das aktuelle Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen optimiert, um eine höhere Produktionsrate zu erreichen. Zudem sollen die Prozessparameter der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck mittels der statistischen Versuchsplanung des *Definitive Screening Design* (DSD) optimiert werden. Dafür werden Kurzproben aus denen zuvor mit dem verkürzten Zeit-Temperatur-Profil im Rohrofen pyrolysierten Bandleitern genutzt. Dadurch sollen die Voraussetzungen für die Realisierung einer unteratmosphärischen Rolle-zu-Rolle-Kristallisation im Rohrofen geschaffen werden, um die unter Kap. 2.6.1 genannten technischen und wirtschaftlichen Vorteile gegenüber einer Kristallisation bei Atmosphärendruck zu erreichen.

### 3.5.1 Thermische Analyse der Pyrolyse

#### 3.5.1.1 Messbedingungen

Mittels Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG-DTA) sollen die Prozesse während der Pyrolyse analysiert werden. Durch eine *in-situ*-Untersuchungen soll dies unter möglichst identischen Bedingungen wie bei Pyrolyse von Kurzproben im Laborofen erfolgen. Dafür wird mit der TG-DTA-Apparatur die Pyrolyse von mit YBCO-Lösung beschichteten 1 cm × 1 cm RABiTS-Substraten durchgeführt und dabei die Atmosphäre des Laborofens abgebildet. Die Abscheidung der YBCO-Lösung erfolgt durch Rotationsbeschichtung bei 3000 rpm für 30 Sekunden sowie Betropfen mit einer Pipette. In der vorhandenen Messapparatur ist für Kurzproben nur eine TG-Messung möglich, da bei Verwendung des großen Probentiegels kein zusätzlicher Referenziegel eingebaut werden kann, wie er für die DTA-Messung nötig wäre (vgl. Abbildung 3-2b). Deshalb werden zunächst simultane TG-DTA-Messungen für die einzelnen Präkursoren durchgeführt und mit den aus der Literatur zugänglichen Daten verglichen, um die Reaktionen zu bestimmen. Diese Ergebnisse sollen dabei helfen, die ablaufenden Vorgänge während der TG-DTA-Messung der vollständigen YBCO-Lösung im Tiegel zu analysieren. Durch einen Vergleich der TG-DTA-Messung der YBCO-Lösung im Tiegel mit der TG-Messung der beschichteten Kurzprobe wird überprüft, ob diese Vorgänge auch bei der Kurzprobe stattfinden. Mit diesen Erkenntnissen soll zunächst die Verweilzeit bei der Pyrolyse von Kurzproben im Laborofen reduziert werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse soll eine kürzere Verweilzeit für das empirisch entwickelte Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen realisiert werden.

Eine quantitative DSC-Analyse konnte nicht durchgeführt werden, da die Tiegel für die DSC-Messung nur für Feststoffe und nicht für Lösungen geeignet sind. Zudem ist eine Analyse der Gasphase zur vollständigen Untersuchung der Präkursorenlösung, z. B. mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer oder gekoppelter Massenspektroskopie, wegen des sich bei der Reaktion bildenden HF in feuchter Atmosphäre nicht möglich, da es zu Beschädigungen der Messgeräte durch die Flusssäure kommen könnte.

#### 3.5.1.2 Durchführung

Alle Untersuchungen erfolgen in einem thermischen Analysesystem STA 449C von *Netzsch* in Tiegeln aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die Volumenströme der Prozessgase Argon (4.8) und Sauerstoff (5.0) werden mittels Schwebekörper Durchflussmesser (Rotameter) entsprechend ihrer Anteile bei der späteren Pyrolyse im Laborofen bzw. Rohrofen eingestellt. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 100 ml/min, davon liegen 20 ml/min Sauerstoff in 80 ml/min Argon als Spülgas vor, sodass der Sauerstoffanteil 20 Vol.% beträgt. Für die einzustellende Feuchte von  $T_{\text{TP}} = 16^\circ\text{C}$  werden ein trockener und ein feuchter Sauerstoffstrom, der zur Wasserbeladung durch eine Waschflasche geleitet, durch Taupunktmessung mit einem kapazitiven Feuchtefühler (FHA 646 R der Fa. *Ahlborn*) entsprechend anteilmäßig gemischt. Für jede Messung wird vorab mit leeren Tiegeln unter gleichen Bedingungen eine Referenzmessung zur Erfassung interner Effekte des Messsystems, wie z. B. thermischer Auftrieb oder Drift, durchgeführt, um diese bei der eigentlichen Messung zu kompensieren. Die Einwaage der Probenmasse an Präkursoren (Tabelle 3-2) und YBCO-Lösung erfolgt mit derselben Mikro-Analysenwaage unter 3.1.2.

### 3.5 Optimierung der Wärmebehandlung

Tabelle 3-2: Einwaagen für die TG-DTA bzw. TG-Messungen der Präkursoren und YBCO-Lösung im Tiegel und auf Kurzroben

	Präkursoren				YBCO-Lösung		
	Y-Prop	Ba-TFA	Cu-Prop	Ethylcellulose	Tiegel	Rotationsbesch.	Betroppen
Einwaage $m_0$ (mg)	11,7	14,3	12,8	12,2	53,5	1,03	29,15

Vorversuche mit einer ähnlichen YBCO-Lösung ohne Ethycellulose zeigen, dass eine maximale Temperatur von  $T_{\text{Pyro},\text{max}} = 390$  °C für die vollständig Pyrolyse von Kurzproben im Laborofen ausreicht. Dahingegen ist bei der der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen aufgrund der verwendeten Ethycellulose eine maximale Temperatur von  $T_{\text{Pyro},\text{max}} = 440$  °C notwendig, um diese vollständig auszubrennen (vgl. Kap. 2.5.1). Deshalb werden die TG-DTA-Messungen für die Präkursorsalze bis 425 °C und für die Ethylcellulose bis 525 °C durchgeführt. Von diesen Ergebnissen abhängig wird dann die maximale Temperatur bei der TG-DTA-Untersuchung der vollständigen YBCO-Lösung gewählt. Das Temperaturprofil hat im untersuchten Bereich von 150 – 425 °C bzw. 150 – 525 °C eine konstante Heizrate von 5 K/min. Davor befindet sich bei 120 °C eine Haltezeit von 10 min, um eventuell vorhandenes Kristallwasser oder Restfeuchte auszutreiben. Für die Untersuchungen der YBCO-Lösung im Tiegel und beschichteter Kurzproben wird die Haltezeit auf 20 min verlängert, um eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse in Bezug auf die rasche Verdampfung der niedrig siedenden Alkohole (vgl. Tabelle 7-1) zu erzielen (s. Abbildung 3-9).

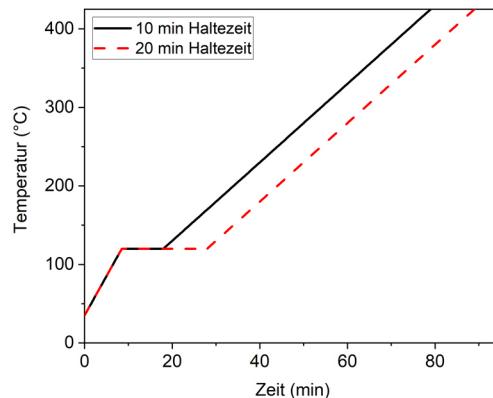


Abbildung 3-9: Vergleich der beiden TG-DTA-Temperaturprofile. Für TG-DTA-Messungen der YBCO-Lösung wird die Haltezeit für eine bessere Reproduzierbarkeit auf 20 min verlängert, um die vollständige Verdampfung der niedrig siedenden Alkohole zu garantieren.

Bis zum Ende der Haltezeit wird ausschließlich trockenes Argon zugeführt. Erst danach wird der Sauerstoff zugeschaltet. Es wird davon ausgegangen, dass bis zum Messbeginn bei 150 °C noch keine Reaktionen stattfinden. Unter dieser Annahme werden auch die Berechnungen zur Massenabnahme durchgeführt.

#### 3.5.1.3 Auswertung

Die Auswertung der TG-DTA Versuche verläuft mittels charakteristischer Temperaturen, die im Folgenden beschrieben werden [122]. Für die eigene Auswertung werden die charakteristischen Temperaturen  $T_{\text{on}}$ ,  $T_{\text{peak}}$  und  $T_{\text{off}}$  genutzt, deren Bestimmung in Abbildung 3-10 dargestellt ist.

$T_{\text{on}}$ : onset-Temperatur - Beginn der Abweichung der Messkurve von der geradlinig verlängerten Basislinie

$T_{\text{on}}$ : extrapolierte onset-Temperatur - Schnittpunkt der vorderen Wendetangente mit extrapoliertem Basislinie als Starttemperatur für Auswertung

$T_{\text{peak}}$ : peak-Temperatur - lokales Minimum bzw. Maximum

$T_{\text{e}}$ : offset-Temperatur - Endtemperatur, bei der die Messkurve zur Basislinie zurückkehrt

$T_{\text{off}}$ : extrapolierte offset-Temperatur - Schnittpunkt der hinteren Wendetangente mit extrapoliertem Basislinie als Endtemperatur für Auswertung

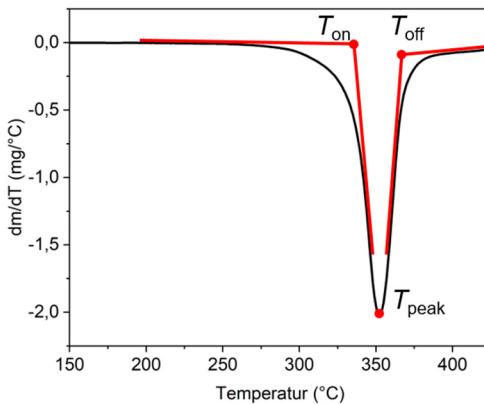


Abbildung 3-10: Bestimmung der charakteristischen Temperaturen  $T_{\text{on}}$ ,  $T_{\text{peak}}$  und  $T_{\text{off}}$  für die Auswertung der TG-DTA-Messungen

Es gibt verschiedene Faktoren mit Einfluss auf die Messergebnisse. Einer dieser Einflüsse ist die Heizrate, denn der Ablauf einer chemischen Reaktion benötigt eine gewisse Zeit und ist deshalb eine Funktion der Heizrate. Bei niedrigerer Heizrate vergeht mehr Zeit, bis eine gewisse Temperatur erreicht wird, weshalb das Maximum der Reaktion zu tieferen Temperaturen hin verschoben ist [123]. Ein weiterer Einfluss kann auch der Sauerstoffpartialdruck sein, wenn dieser an der Reaktion teilnimmt. Dieser Einfluss beruht auf Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner. Je höher die Konzentration der Edukte ist, desto schneller ist auch die Reaktion, wie Gl. 3.3 und 3.4 zeigen [124]



$$r_c = f(c_{\text{A}}, c_{\text{O}_2}, T) \quad 3.4$$

mit  $r_c$ : Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Stoff  $C$ ,  $c$ : Konzentration an Stoff  $A$  bzw. Sauerstoff und  $T$ : Temperatur

Zudem kann die Beschaffenheit der Proben einen Einfluss haben. Dabei spielen sowohl der Stofftransport innerhalb der Probe (hauptsächlich  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) und aus der Probe hinaus (z.B. bei der Pyrolyse entstehende gasförmige Komponenten) als auch der Wärmetransport eine Rolle, wie in Abbildung 3-11 schematisch dargestellt ist [125].

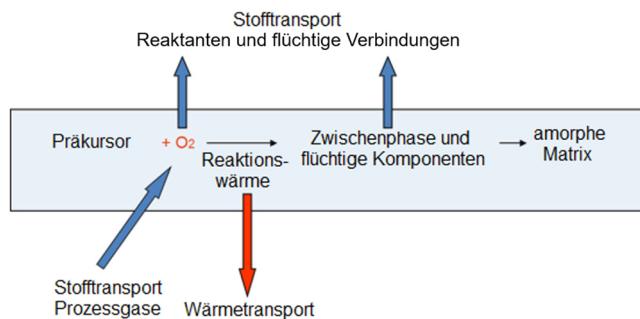


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Wärmetransports sowie des inneren und äußeren Stofftransports bei der Pyrolyse nach [125]. Die Transportprozesse beeinflussen die charakteristischen Temperaturen und damit den Verlauf der TG-DTA-Messung.

Der Stofftransport ist in dünnen Schichten aufgrund des kürzeren Wegs schneller als in Pulvern höherer Schichtung. Deshalb kann die *onset*-Temperatur in Pulvern, verglichen mit Dünnschichten desselben Materials, zu höheren Temperaturen hin verschoben sein. Gleiches gilt auch für die Position der *peak*- und *offset*-Temperaturen. Die Annahme ist, dass dasselbe gilt, wenn dicke Schichten an Präkursorenlösung mit dünnen verglichen werden, denn hier spielen dieselben Effekte eine Rolle. So müssten die Reaktionen in dicken Schichten länger dauern bzw. erst bei höheren Temperaturen fertig abgelaufen sein.

Ebenso kann es sein, dass eine exotherme Reaktion bei zu großer Probenmasse genug Wärme freisetzt und durch Selbstaufheizung die Reaktionsgeschwindigkeit weiter beschleunigt, da der Wärmetransport in dickeren Schichten verlangsamt stattfindet.

### 3.5.2 Verkürzung der Verweilzeit für Kurzproben im Laborofen

#### 3.5.2.1 Messbedingungen

Die rotationsbeschichteten Kurzproben (30 s bei 3000 rpm) werden auf einer Aluminiumoxid-Platte in das innere Quarzglasrohr des Laborofens gelegt (s. Abbildung 3-12a), durch das kontinuierlich Prozessgas strömt und in dem zur Temperaturregelung ein Thermoelement direkt über den Proben platziert ist (Abbildung 3-12b).

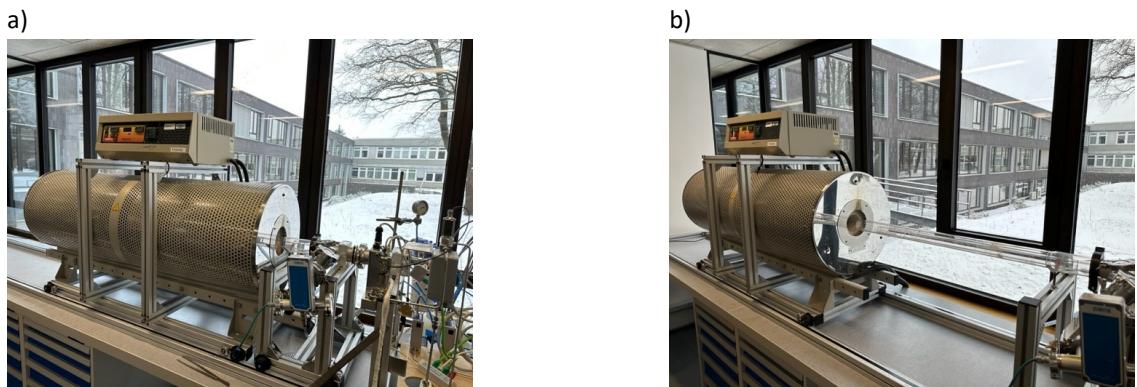


Abbildung 3-12: a) Für Pyrolyse, Kristallisation und Oxidation von Kurzproben verwendeter Laborofen mit 3 Heizzonen b) Im inneren Glasrohr befindet sich das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen mit den Proben und darüber liegendem Thermoelement zur Temperaturkontrolle.

Über das innere Quarzglasrohr wird ein äußeres Quarzglasrohr geschoben, durch das das Prozessgas den Laborofen verlässt. Danach werden beide Quarzglasrohre in den Ofen eingefahren, sodass sich die Probe mittig in den drei Heizzonen befindet. Dann startet der Prozess aus Pyrolyse, Kristallisation bei Atmosphärendruck und Oxidation. Die Überprüfung des optimierten Zeit-Temperatur-Profil erfolgt durch Charakterisierung der supraleitenden und strukturellen Eigenschaften mittels Messung von  $J_c$  und  $\theta$ - $2\theta$ -Scan.

#### 3.5.2.2 Pyrolyse, Kristallisation und Oxidation im Laborofen

Die Zufuhr der Gase und die Beladung mit Feuchtigkeit erfolgen über ein Flüssigkeitsdosiersystem, bestehend aus Durchflussmesser (engl.: *Mass Flow Meter* – MFM) mit geregelter Verdampfung (engl.: *Controlled Evaporation Mixing* – CEM) sowie zusätzlicher Gasflussregler (engl.: *Mass Flow Controller* – MFC) der Firma Bronkhorst. Der Taupunkt  $T_{TP}$  wird über einen kapazitiven Feuchtefühler (*FHA 646 R* der Fa. Ahlborn) geregelt. Die Prozessparameter sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Prozessparameter der Pyrolyse, Kristallisation und Oxidation im Laborofen zur Optimierung und Überprüfung des Zeit-Temperatur-Profil der Pyrolyse für Kurzproben

	$p_{\text{tot}}$ (atm)	$T_{\text{max}}$ (°C)	$p_{\text{O}_2}$ (mbar)	$\dot{V}_{\text{O}_2}$ (l/min)	$\dot{V}_{\text{N}_2}$ (l/min)	$T_{\text{TP}}$ (°C)	$\tau_{\text{T},\text{max}}$ (min)
Pyrolyse	1	440	---	0,2	1,8	16	---
Kristallisation	1	780	0,2	---	2	19	60
Oxidation	1	450	---	3	---	0	150

Abbildung 3-13 zeigt den schematischen Temperaturverlauf an der Probe während Pyrolyse, Kristallisation bei Atmosphärendruck und Oxidation. Vor jedem Versuch wird das System vollständig evakuiert. Anschließend wird während der Aufheizphase bis zur Kristallisationstemperatur der Sauerstoffpartialdruck eingeregelt. Die Wasserzufuhr wird erst bei Erreichen der gewünschten Kristallisationstemperatur gestartet, um vorzeitige Reaktionen zu verhindern, und nach Ablauf der jeweiligen Kristallisationsdauer wieder ausgeschaltet. Danach kühlt der Ofen

unter reiner Stickstoffatmosphäre auf die Solltemperatur der Oxidation ab, die stets unter gleichen Prozessbedingungen bei  $T_{ox} = 450^\circ\text{C}$ , einem Sauerstoffvolumenstrom von  $\dot{V}_{O_2} = 3 \text{ l/min}$  und einer Oxidationsdauer von  $\tau_{ox} = 150 \text{ min}$  stattfindet. Abschließend erfolgt unter reiner Sauerstoffatmosphäre die Abkühlung auf Raumtemperatur.

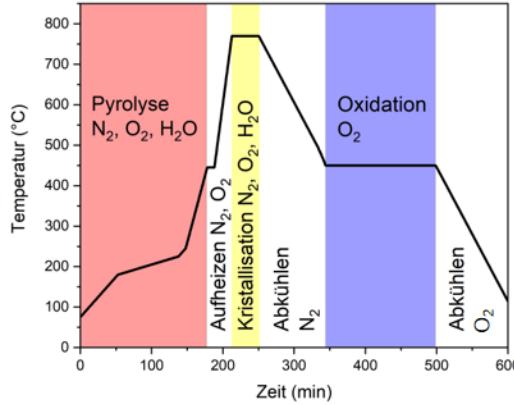


Abbildung 3-13: Schematisches Zeit-Temperatur-Profil und eingestellte Atmosphären während der Pyrolyse, Kristallisation bei Atmosphärendruck und Oxidation von Kurzproben im Laborofen

### 3.5.3 Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen

#### 3.5.3.1 Messbedingungen

Nun wird die zuvor im Laborofen verkürzte Verweilzeit durch Erhöhung der Bandlaufgeschwindigkeit auf das Rolle-zu-Rolle-Verfahren der Beschichtung und Pyrolyse im Rohrofen übertragen. Da beides in einem Prozessschritt geschieht, muss für Beschichtung und Pyrolyse die gleiche Bandlaufgeschwindigkeit gewählt werden und kann diese auch nicht während des Prozesses variiert werden. Aus den bereits unter Kap. 3.1 genannten Gründen erfolgt hierbei ein Wechsel von YBCO-Lösung und RABiTS-Substraten zu ErBCO-Lösung und IBAD-Substraten. Danach wird für die pyrolysierte Schicht mittels Elementaranalyse untersucht, ob auch mit der verkürzten Verweilzeit der essentiell wichtige Ausbrand des Kohlenstoffs vollständige stattfindet (vgl. Kap. 2.5.1). Zudem wird die Schichtdicke mittels REM bestimmt. Abschließend erfolgen wieder nach der Kristallisation bei Atmosphärendruck und Oxidation im Laborofen (vgl. Tabelle 3-3) die Messung von  $J_c$  und  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan.

#### 3.5.3.2 Rolle-zu-Rolle-Beschichtung mittels Schlitzdüse

Es werden ca. 2 m lange Bandproben der beiden IBAD-Substrate mit  $\text{CeO}_2$  und  $\text{LaMnO}_3$  als *top-layer* mit der ErBCO-Lösung beschichtet (vgl. Abbildung 3-1b). Für das kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Verfahren erfolgt die Beschichtung der Bandsubstrate mittels Schlitzdüse in einer mit feuchtem Stickstoff (Taupunkt  $T_{TP} \approx 16^\circ\text{C}$ ) durchspülten Kammer (s. Abbildung 3-14). In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass sich sowohl ein zu niedriger als auch ein zu hoher Taupunkt negativ auf die Beschichtung auswirkt. Direkt nach der Deposition erfolgt in einem ca. 50 cm langen beheizten Rohr mit Absaugung ein Trocknungsschritt bei  $T \approx 70^\circ\text{C}$ , nach dem ein fast trockener und hochviskoser Film auf dem Band verbleibt. Dabei wird insbesondere der Großteil des Methanols verdampft und zusammen mit dem feuchten Spülgas aus der Beschichtungskammer abgesaugt, damit beides nicht in den Rohrofen gelangt. Die Bandlaufgeschwindigkeit  $v$  wird dabei so gewählt, dass das vorab definierte Zeit-Temperatur-Profil der im Anschluss im Rohrofen stattfindenden Pyrolyse erzielt wird. Dieser Bandlaufgeschwindigkeit entsprechend wird die Pumpendrehzahl  $n_p$  so eingestellt, dass sich für die finale ErBCO-Schicht eine Dicke von ca. 500 nm ergibt (s. Tabelle 7-2 für Schichtdickenberechnung im Anhang). Zur Gewährleistung einer ebenen Substratoberfläche während der Beschichtung steht das Band unter einer Zugkraft von  $F_z = 15 \text{ N}$ .

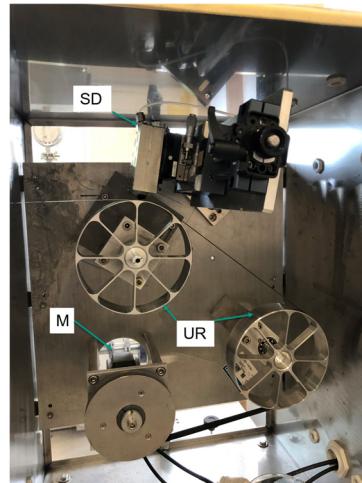


Abbildung 3-14: Beschichtungskammer mit Bandförderungssystem, bestehend aus Antriebsmotor (M) und Umlenkrollen (UR) sowie der Schlitzdüse (SD) mit Zuleitung für die Prækursorenlösung. Während der Beschichtung wird die Kammer mit feuchtem Stickstoff durchspült.

### 3.5.3.3 Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen

Die Pyrolyse findet in einem 6 m langen Rohrofen mit 60 mm Innendurchmesser bei Atmosphärendruck im Gas-Gleichstrom statt, der in Abbildung 3-15 zusammen mit der Beschichtungskammer abgebildet ist.



Abbildung 3-15: Verwendeter Rohrofen für Beschichtung und Pyrolyse von Bandproben im Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Die mit feuchtem Stickstoff durchspülte Beschichtungskammer ist rechts angeschlossen. Dazwischen befindet sich das auf 70 °C erhitzte Rohrstück (weiß isoliert), in dem der Großteil des Methanols verdampft und zusammen mit dem feuchten Spülgas aus der Beschichtungskammer abgesaugt wird. Danach fährt der fast trockene Film in den Rohrofen.

Die wasserdampfhaltige N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (Reinheit 5.0) wird mittels eines Flüssigkeitsdosiersystems analog zu dem am Laborofen verwendeten eingestellt (vgl. Kap. 3.5.2.2). Dabei wird der Massenstrom an Wasser über den kapazitiven Feuchtefühler am Rohrende auf einen Taupunkt von  $T_{TP} \approx 16$  °C geregelt (s. Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Bei der Pyrolyse im Rohrofen eingestellte Volumen- bzw. Massenströme an Stickstoff und Sauerstoff bzw. Wasser mit zusätzlichem Volumenstrom an Wasserdampf. Der Taupunkt wird am Rohrende auf  $T_{TP} \approx 16$  °C eingestellt.

	Stickstoff	Sauerstoff	Wasser
Volumenstrom $\dot{V}$ (L <sub>NTP</sub> /h)	1000	400	31,11
Massenstrom $\dot{m}$ (g/h)			25

In Abbildung 3-16 ist das dazugehörige Verfahrensfließbild dargestellt. Der hohe Gasstrom von über 1400 L/h (s. Tabelle 3-40) wird gewählt, um durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten einen schnellen Abtransport der bei der

### 3.5 Optimierung der Wärmebehandlung

Pyrolyse entstehenden Gase zu realisieren. Aufgrund der Umlenkung dieses großen Gasstroms in der Aufwickelkammer um 180° in die Abgasleitung wird das Abgas mit einem Gebläse aktiv abgesaugt, um ein Rückstauen in den Rohrofen zu verhindern. In Vorversuchen ohne aktive Absaugung hat das Rückstauen des Gases zur Rissbildung im Film geführt. Zudem wird dadurch auch der entlang der Bandlaufrichtung ansteigende Konzentrationsgradient für die bei der Pyrolyse entstehenden Reaktionsprodukte wie HF und  $C_xO_yF_z$  reduziert (vgl. Kap. 2.5.1).

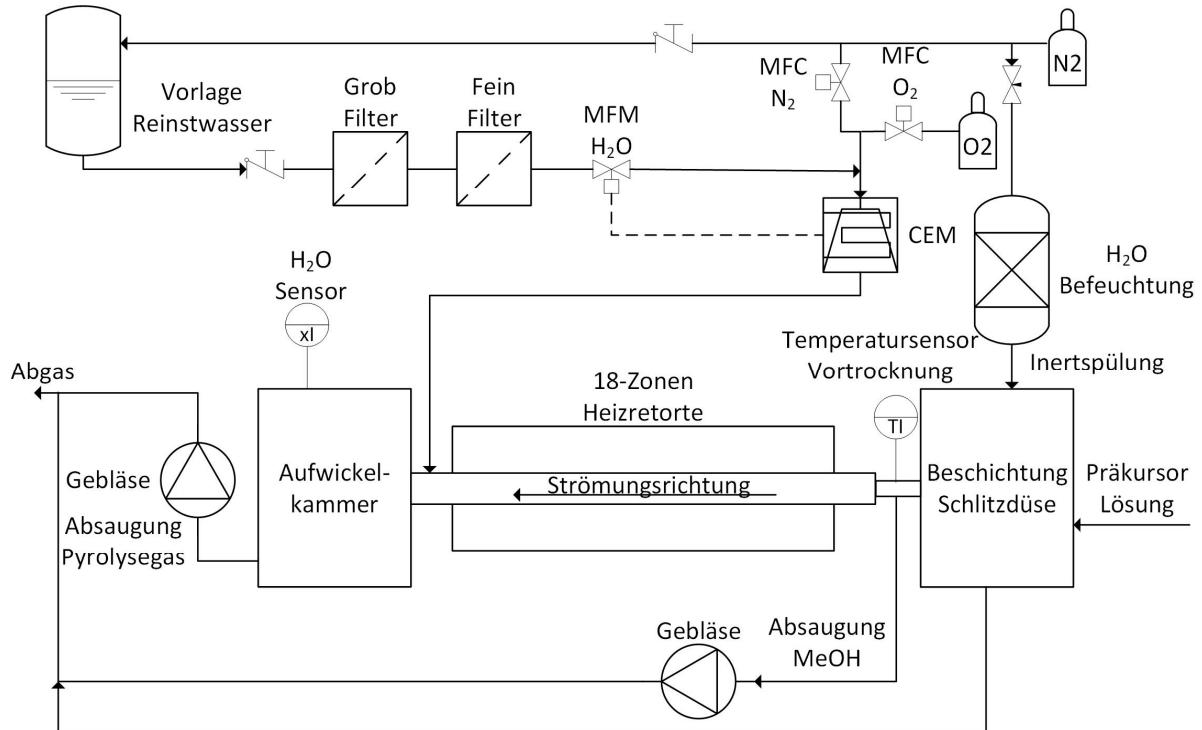


Abbildung 3-16: Verfahrensfließbild für Beschichtung und Pyrolyse von Bandproben im Rolle-zu-Rolle-Prozess. Nach der Beschichtung erfolgt in einem beheizten Rohr mit Absaugung ein Trocknungsschritt bei  $T \approx 70$  °C, um vor Ofeneintritt den Großteil des Methanols zu verdampfen und zusammen mit dem Spülgas aus der Beschichtungskammer abzusaugen. Danach verbleibt ein fast trockener und hochviskoser Film auf dem Band. Die Absaugung der Abgase ist notwendig, um ein Rückstauen in den Rohrofen zu verhindern, das sonst zur Rissbildung im Film führt. Zudem reduziert die Absaugung den entlang der Bandlaufrichtung ansteigenden Konzentrationsgradienten für die bei der Pyrolyse entstehenden Reaktionsprodukte.

Abbildung 3-17 zeigt das bisher verwendete, empirisch entwickelte und zu optimierende Zeit-Temperatur-Profil bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h mit den Temperaturen der 18 Heizzonen im Rohrofen. Die maximale Pyrolysetemperatur beträgt 440 °C, um den genannten Ausbrand des Kohlenstoffs zu gewährleisten.

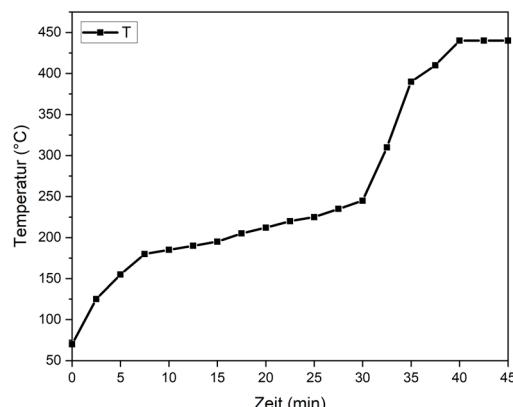


Abbildung 3-17: Aktuell verwendetes und zu optimierendes Zeit-Temperatur-Profil für die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h. Die quadratischen Symbole stellen die eingestellten Temperaturen des Trocknungsschritts bei  $T \approx 70$  °C und in den 18 Heizzonen im Rohrofen dar.

### 3.5.4 Statistische Untersuchung der Kristallisation

#### 3.5.4.1 Messbedingungen und Probenherstellung

Zunächst werden mit der optimierten Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse jeweils 2 m lange Bandproben der beiden IBAD-Substrate mit  $\text{CeO}_2$  bzw.  $\text{LaMnO}_3$  als *top-layer* und der ErBCO-Lösung hergestellt. Vor Erreichen eines stationären Zustands, d. h. bei der Beschichtung und Pyrolyse von Bandproben kürzer als die Ofenlänge, steht der hintere Teil des Bandes aufgrund der Pyrolyse im Gas-Gleichstrom stets mit frischem Prozessgas und der vordere Teil mit seinen eigenen bei der Pyrolyse entstehenden Gasen im Kontakt (vgl. Abbildung 2-11). Es ist also anzunehmen, dass die Pyrolyse im hinteren Teil des Bandes weiter fortgeschritten ist. Um den Einfluss des instationären Zustands auf die Pyrolyse des Bandes zu untersuchen, wird auch die Pyrolyse mit einer zusätzlichen Ofenlänge an beschichtetem Nachlaufband durchgeführt, um eine stationäre Ofenatmosphäre zu gewährleisten (s. Abbildung 3-18a). Von dem pyrolysierten Band werden jeweils am vorderen (v) und hinteren (h) Ende der späteren Versuchszahl entsprechend ca. 2 cm lange Kurzproben mit einer Senkklinge abgeschnitten. Alle Proben vom vorderen bzw. hinteren Ende erhalten den aufsteigenden Index  $v_1 \dots v_n$  bzw.  $h_1 \dots h_n$ . Proben aus der Pyrolyse mit Nachlaufband sind mit dem Subskript „NL“ gekennzeichnet (s. Abbildung 3-18b).

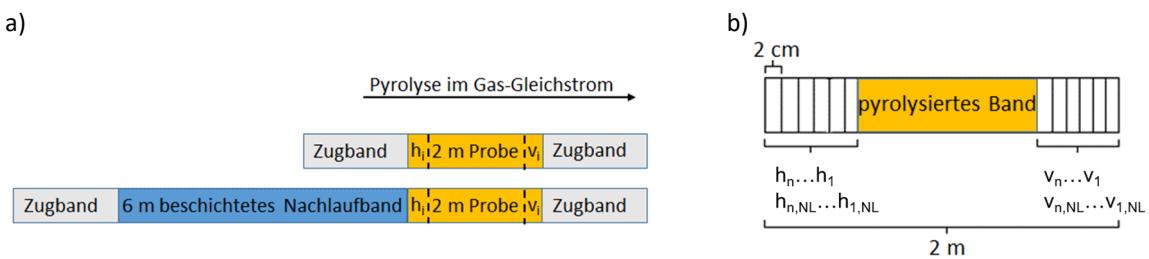


Abbildung 3-18: a) Vergleich der beiden Probenbänder ohne bzw. mit Nachlaufband. Durch das Nachlaufband soll der Einfluss des instationären Zustands bei der Beschichtung und Pyrolyse von Bandproben, die kürzer als die Ofenlänge sind, untersucht werden. b) Probenbezeichnung der Kurzproben für die DSD-Versuchsreihe der Kristallisation. Für jeden Versuch werden eine zufällig ausgewählte Probe vom vorderen (v) sowie hinteren (h) Teil des Bandes als Probenpaar genutzt, um eine eventuell vorhandene Inhomogenität im Probenband zu erkennen.

Um eine eventuell vorhandene Inhomogenität im Probenband zu erkennen, werden für jeden Versuch stets eine zufällig ausgewählte Probe vom vorderen sowie hinteren Teil des Bandes als Probenpaar genutzt. Für diese Probenpaare werden im Laborofen die Prozessparameter der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck mittels der statistischen Versuchsplanung des *Definitive Screening Design* (DSD) optimiert (s. Abbildung 3-19). Direkt im Anschluss an die Kristallisation findet im Laborofen die Oxidation bei gleichbleibenden Bedingungen für alle Probenpaare statt (vgl. Tabelle 3-3). Für das Einstellen des Unterdruckbereichs wird an das äußere Quarzglasrohr eine Pumpe mit einem Vakuum-Controller (CVC 3000 der Fa. VACUUBRAND) zur Regelung des Unterdrucks angeschlossen. Die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks wird über eine potentiometrische  $\text{ZrO}_2$ -Zelle der Firma ZIROX geregelt.

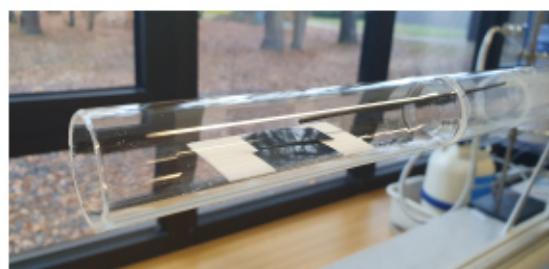


Abbildung 3-19: Probenpaar für statistische Untersuchung der Kristallisation auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen im inneren Glasrohr des Laborofens mit darüber liegendem Thermoelement zur Temperaturkontrolle. Direkt im Anschluss findet die Oxidation bei gleichbleibenden Bedingungen für alle Probenpaare statt.

### 3.5.4.2 Erstellung des DSD-Versuchsplans für die Kristallisation

In der Literatur gibt es nur wenige Untersuchungen zur Kristallisation von REBCO-Filmen bei unteratmosphärischem Druck, und nur vereinzelt erfolgten diese auf metallischen Substraten, dann jedoch weder mittels TFA-MOD noch mit Erbium. Aber diese Faktoren beeinflussen erwiesenermaßen nach Kap. 2.6.3.3 stark die Prozessfenster der anderen Parameter. Deshalb wurden für die Festlegung sinnvoller Wertebereiche der Parameter für den DSD-Versuchsplan im unteratmosphärischen Druck am Institut im Rahmen einer Arbeit Vorversuche im atmosphärischen Druck durchgeführt. In dieser wurde mit dem gleichen Versuchssystem aus IBAD-Substrat mit  $\text{CeO}_2$ -top-layer und ErBCO-Lösung für die Kristallisation bei Atmosphärendruck bereits überprüft und festgestellt, dass die Versuchsplanung mittels DSD für die geforderte Untersuchung geeignet ist [126]. Dabei fanden die Beschichtung mittels Rotationsbeschichtung von Kurzproben statt. Anschließend erfolgen Pyrolyse, Kristallisation und Oxidation im selben Laborofen, der auch in dieser Arbeit genutzt wird. Für die Kristallisation werden 6 Prozessparameter in 3 Stufen variiert. Die betrachteten Faktoren sind die Kristallisationstemperatur  $T_{\text{Kris}}$ , der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ , der Taupunkt  $T_{\text{Tau}}$ , die Heizrate  $\dot{T}$ , die Kristallisationsdauer  $\tau_{\text{Kris}}$  und die Rotationsgeschwindigkeit  $n$  bei der Beschichtung. Als die wichtigsten Haupteffekte werden hierbei die Kristallisationstemperatur sowie der Sauerstoffpartialdruck und sein quadratischer Effekt erkannt. Aus diesen Gründen werden für den DSD-Versuchsplan bei der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck ebenfalls die Kristallisationstemperatur  $T_{\text{Kris}}$ , die Kristallisationsdauer  $\tau_{\text{Kris}}$  und der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  als Faktoren aufgenommen. Da die Pyrolyse im Gegensatz dazu im Rolle-zu-Rolle-Prozess erfolgt, entfällt der Faktor  $n$  der Rotationsgeschwindigkeit. Zudem wird auf die als nicht signifikant erkannte Heizrate  $\dot{T}$  verzichtet. Zusätzlich wird nun auch der Volumenstrom an Stickstoff  $\dot{V}_{\text{N}_2}$  variiert, um den Einfluss der Gasgeschwindigkeit zu untersuchen. Der nun zusätzlich variierte Faktor Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  wird abfallend vom bereits untersuchten atmosphärischen Druck her erforscht. Der Taupunkt ist einerseits im Unterdruck mit dem vorher verwendeten Feuchtefühler nicht messbar und andererseits selbst druckabhängig. Deshalb wird stattdessen die Feuchte über die Beladung des Stickstoffstroms mit einem Massenstrom an Wasser  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  eingestellt. Dabei erfolgt die Regelung über den Wasserdampfpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , und es gilt:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_s \cdot \phi \quad 3.5$$

Unter Zuhilfenahme der Antoine-Gleichung für den Satteldampfdruck  $p_s$  von Wasser (Gl. 3.6) und der Berechnung für die relative Luftfeuchte  $\phi$  über dem Taupunkt  $T_{\text{TP}}$  (Gl. 3.7) wird bei gegebener Raumtemperatur  $T_{\text{Luft}}$  die benötigte Wassermenge als Beladung  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  nach Gl. 3.8 berechnet:

$$p_s = 611,2^{\frac{17,62 \cdot T_{\theta}}{243,12 + T_{\theta}}} \cdot 10^{-2} \quad 3.6$$

$$\phi = \left( \frac{T_{\theta} + 109,8}{T_{\text{Luft}} + 109,8} \right)^{8,02} \quad 3.7$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{M}_{\text{N}_2}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{tot}} - p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 3.8$$

Dabei ist  $\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}$  die Molmasse von Wasser und  $\tilde{M}_{\text{N}_2}$  die von Stickstoff.

Für den benötigten Massenstrom  $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$  an Wasser gilt:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{V}_{\text{N}_2} \quad 3.9$$

Der als optimal ermittelte Taupunkt betrug 19 °C. Das entspricht bei einer gegebenen Labortemperatur von ca. 20 °C und atmosphärischem Druck, d. h. bei Normalbedingungen, einem Wasserdampfpartialdruck von  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10$  mbar. Beim verwendeten Volumenstrom an Stickstoff von 3 l/min bedeutet das nach Gl. 3.5 - 3.9 ein Massenstrom an Wasser von 1,5 g/h, weshalb diese Werte im DSD-Versuchsplan als 0-Stufen für den Volumenstrom an Stickstoff und den Massenstrom an Wasser gesetzt werden. Für die Untersuchung der Kristallisation

werden folglich 6 Prozessparameter in 3 Stufen variiert. Dafür wird mit der Software *JMP* bei Vorgabe einer minimalen Anzahl an Versuchen und einem zusätzlichen zweiten center run (cr), bei dem zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit alle Parameter auf ihre 0-Stufe gesetzt sind (vgl. Tabelle 2-3), der in Tabelle 3-5 abgebildete Versuchsplan erstellt. Zudem sind die zuvor für Kurzproben als optimal ermittelten Werte mit aufgeführt.

Tabelle 3-5: DSD-Versuchsplan für die Kristallisation mit 6 Prozessparametern in 3 Stufen; zum besseren Vergleich der Wasserbeladung mit zusätzlicher Spalte für rechnerische  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte unter Annahme idealer Gase bei gegebenen Werten für  $T_{\text{Kris}}$  und  $p_{\text{tot}}$ . Die grau hinterlegten Felder sind die 0-Stufen, Versuch 13 und 14 sind center runs (cr) zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. \*) zusätzlich bei Vorversuchen im atmosphärischen Druck  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$  als optimal ermittelte Werte [126]

Probe v/h	$T_{\text{Kris}}$ (°C)	$p_{\text{O}_2}$ (mbar)	$p_{\text{tot}}$ (mbar)	$\tau_{\text{Kris}}$ (min)	$\dot{V}_{\text{N}_2}$ (l/min)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/h)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ (mbar)
1	780	0,3	750	75	4	4,5	17,1
2	780	0,15	250	45	2	1,5	3,8
3	790	0,225	250	75	4	1,5	1,9
4	770	0,225	750	45	2	4,5	33,5
5	790	0,15	500	45	4	4,5	11,4
6	770	0,3	500	75	2	1,5	7,7
7	790	0,3	250	60	2	4,5	11,2
8	770	0,15	750	60	4	1,5	5,8
9	790	0,3	750	45	3	1,5	7,7
10	770	0,15	250	75	3	4,5	7,6
11	790	0,15	750	75	2	3	22,6
12	770	0,3	250	45	4	3	5,7
13 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	10,2
14 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	10,2
[126] *)	770	0,256	atm.	64	3 (konst.)	$T_{\text{Tau}} = 16 \text{ }^{\circ}\text{C}$	10,4

### 3.5.4.3 Auswertung von $T_c$ und der Rockingkurve für Optimierung mittels DSD

Eine essentielle Eigenschaft für supraleitende Bandleiter in energietechnischen Anwendungen ist  $J_{\text{c,s.f.}}$  (77 K), die kritische Stromdichte ohne externes Magnetfeld ( $B = 0 \text{ T}$ : s.f. – *self-field*), und im Folgenden als  $J_c$  bezeichnet, bei 77 K. Nach Talantsev et al. sind typische  $J_c$ -Werte für YBCO i.A.  $> 1 \text{ MA/cm}^2$  [127]. Das Ziel ist es, für IBAD-CSD-ErBCO resistive Werte für  $J_{\text{c,res}} > 1 \text{ MA/cm}^2$  zu erreichen (vgl. 3.4.2). Für ihre Optimierung mittels DSD müssen jedoch aufgrund der genutzten Konfiguration des DSD-Versuchsplans mit 14 Versuchen mindestens 9 Versuche einen Wert für  $J_c > 0$  besitzen, um eine Auswertung in *JMP* zu ermöglichen. Da bisher wenige Vorkenntnisse und somit Erfahrungswerte für die Parameterwerte bei der Kristallisation im Unterdruckbereich vorliegen, kann diese Bedingung nicht garantiert werden. Deshalb gilt es, im Rahmen dieser Arbeit zunächst andere Zielgrößen (vgl. Gl. 2.25) zu definieren. Diese müssen so gewählt werden, dass bei ihrer Optimierung davon ausgegangen werden kann, dass sich auch die für die Steigerung von  $J_c$  verantwortlichen Eigenschaften verbessern. Dafür eignen sich die beiden Messgrößen Sprungtemperatur  $T_c$  und Rockingkurve (RK) zur Bestimmung der *out-of-plane*-Orientierung der ErBCO-Phase. Eine messbare Sprungtemperatur  $T_c$  bedeutet, dass sich ErBCO-Phase mit der richtigen Stöchiometrie  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ausgebildet hat, jedoch noch ohne Kenntnis über ihre Textur sowie Kontinuität über den gesamten Film. Mittels der RK lassen sich zusätzlich Informationen über die Texturgüte der ErBCO-Phase gewinnen, da die Halbwertsbreite der erhaltenen Intensitätsverteilung ein Maß für die Streuung der Normalenrichtungen um die gewünschte *c*-Achsen-Orientierung (00l) ist (vgl. Abbildung 2-22b). Da REBCO und damit auch ErBCO ein extremer Supraleiter II. Art ist, d. h. er eine sehr kurze Kohärenzlänge besitzt (vgl. Kap. 2.1), ist für ihn neben einer vorhandenen Sprungtemperatur die Epitaxie einer scharfen biaxialen Textur essentielle Vorausset-

zung für supraleitende Ströme. Somit ermöglichen diese beiden Größen sowohl eine quantitativ als auch qualitativ aussagekräftige Bewertung der gebildeten ErBCO-Phase. Für beide Zielgrößen soll mit JMP dann jeweils ein Parametermodell zur Identifizierung der signifikanten Prozessparameter erstellt werden und ihre Optimierung erfolgen. Mittels anschließender Messung der Zielgrößen von denen mit optimierten Parametern hergestellten Proben soll das Modell überprüft werden. Für ein besseres Verständnis erfolgen zudem weitere Charakterisierungen zur Textur und Morphologie der Schicht sowie der supraleitenden Eigenschaften.

### **$T_c$ -Messung zur Überprüfung gewachsener $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Phase**

Zur induktiven  $T_c$ -Messung ( $T_{c,ind}$ ) wird das induzierte Spannungssignal  $U_{ind}$  über den Temperaturbereich von  $T = 30 - 100$  K aufgetragen (s. Abbildung 3-20). Zur Bestimmung der Werte für  $T_{c,10}$ ,  $T_{c,50}$  und  $T_{c,90}$  wird das für jede Probe maximal gemessene Spannungssignal auf  $U_{ind,max} = 1$  normiert, im Folgenden als  $U_{norm}$  bezeichnet. Zeigt eine Probe schon bei Messbeginn eine induzierte Spannung  $U_{ind,0} > 0$ , wird dies durch eine entsprechend kleinere Sprungflanke berücksichtigt, d.h. es findet keine Normierung von  $U_{ind,min} = 0$  statt. Der  $T_{c,50}$ -Wert beschreibt die Temperatur, bei der 50 % der Sprungflanke erreicht ist und dafür gilt  $U_{norm} = 0,5$ . Analog dazu erfolgt die Bestimmung für  $\Delta T_c$ , die Temperaturdifferenz zwischen dem  $T_{c,10}$ -Wert und dem  $T_{c,90}$ -Wert ( $\Delta T_{c,90-10}$ ). Ein breiter Übergang  $\Delta T_c$  ist ein Hinweis auf Körner bzw. Domänen mit unterschiedlichen  $T_c$ -Werten. D. h. ein großes  $\Delta T_c$  ist ein Anzeichen für inhomogenes Verhalten der supraleitenden Phase. Das kann z. B. eine chemische Variation der Stöchiometrie sein, entweder kationisch oder anionisch aufgrund der O<sub>2</sub>-Beladung, oder die Ausscheidungen von Oxiden. Bei Proben mit  $U_{ind,0} > 0$  kann dies ein Hinweis auf nicht supraleitende Phasen sein, der Film also nicht durchgängig supraleitend ist.

Für die Auswertung von  $T_{c,ind}$  mit JMP erfolgt eine Normierung des  $T_{c,50}$ -Wertes auf  $T_{c,norm}$ . Der Normierungsfaktor  $k$  ist so definiert, dass Proben mit hohen  $T_{c,50}$ -Werten und schmalen Übergängen  $\Delta T_c$  sowie  $U_{ind,0} = 0$  belohnt werden. Bei der Normierung werden Werte für die Sprungtemperatur, die normiert größer wären als ihre tatsächlich gemessenen Werte, verhindert, und es gilt:

$$k = \frac{T_{c,50}}{T_{c,50} + \Delta T_c} * (1 - U_{ind,0}) \quad 3.10$$

$$T_{c,norm} = k \cdot T_{c,50}; \text{ es gilt: } T_{c,norm} \leq T_{c,50} \quad 3.11$$

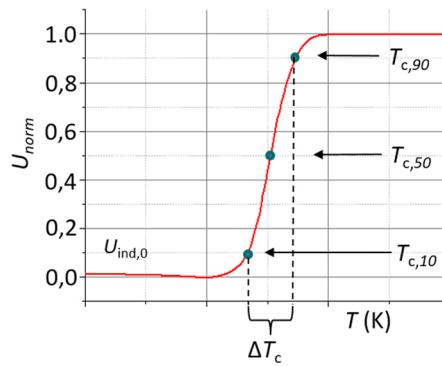


Abbildung 3-20: Exemplarische Darstellung zur Bestimmung der Werte für  $T_{c,10}$ ,  $T_{c,50}$  und  $T_{c,90}$  über  $U_{norm}$ . Aus diesen Werten wird der für die Auswertung und Optimierung mittels JMP genutzte Wert für  $T_{c,norm}$  berechnet.

### **Rockingkurve zur Bestimmung des Anteils an $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (00l)-Phase**

Wie bereits erwähnt, liegt eine unerwünschte *in-plane*-Orientierung nur bei Vorhandensein einer schlechten *out-of-plane*-Orientierung vor, zudem dominiert eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung die Reduzierung von  $J_c$ . Deshalb wird als Kriterium für die strukturelle Qualität im Hinblick auf das epitaktische Wachstum der Filme nur die *out-of-plane*-Orientierung der ErBCO-Phase betrachtet. Mittels Rockingkurve soll eine Wichtung des Anteils

an gewachsener ErBCO-Phase mit der für die Supraleitung essentiellen (001)-Orientierung im Verhältnis zur insgesamt gewachsenen ErBCO-Phase erfolgen. Bei der Bestimmung dieses Anteils wird eine maximale Verkippung von  $\pm 10^\circ$  mitberücksichtigt, da dies erfahrungsgemäß den Stromfluss nicht wesentlich behindert. Dabei dient der CeO<sub>2</sub>- bzw. LMO-Puffer als interner Standard. Einerseits ist davon auszugehen, dass die Bildung der ErBCO-Phase auf CeO<sub>2</sub> bzw. LMO immer nach dem heteroepitaktischen Wachstumsmechanismus erfolgt (vgl. Kap. 2.6.3). Andererseits besitzen sowohl der CeO<sub>2</sub>-Puffer als auch LMO-Puffer laut Datenblatt des Herstellers sowohl entlang (longitudinal) als auch quer (transversal) zur Bandrichtung eine *out-of-plane*-Orientierung  $\leq 5^\circ$ . Messungen mehrerer Proben aus dem Band zur Überprüfung bestätigen, dass die *out-of-plane*-Orientierung als über die gesamte Bandlänge konstant angenommen werden kann. Deshalb kann der CeO<sub>2</sub>- bzw. LMO-Puffer als Referenz zur Ausrichtung der Probe für die Ermittlung der RK genutzt werden. Aufgrund der Isotropie in longitudinaler und transversaler Richtung erfolgen die RK-Messungen für CeO<sub>2</sub> und LMO sowie ErBCO nur in der longitudinalen Ebene.

Zunächst wird ein  $\theta$ - $2\theta$ -Scan im Bereich von  $30^\circ - 50^\circ$  durchgeführt, um sowohl den charakteristischen (200)-Reflex von CeO<sub>2</sub> bei  $\sim 32,9^\circ$  bzw. (040)-Reflex von LMO bei  $\sim 46,01^\circ$  als auch den (005)-Reflex von ErBCO bei  $\sim 38,5^\circ$  zu detektieren. Danach wird der Detektor beim  $2\theta$ -Winkel des (200)-Reflexes von CeO<sub>2</sub> bzw. (040)-Reflexes von LMO fixiert und die Probe um die  $\omega$ -Achse um  $\Delta\omega$  verkippt, bis das Maximum der Intensität, der Peak, detektiert wird. Nun ist die Probe exakt in der CeO<sub>2</sub> (200)-Orientierung bzw. LMO (040)-Orientierung ausgerichtet. Anschließend erfolgt in dieser Ausrichtung für die Probe beim  $2\theta$ -Winkel des (005)-Reflexes von ErBCO der  $\omega$ -Scan durch Verkippung von  $\pm 10^\circ$  um die  $\omega$ -Achse. Dabei wird die Fläche unterhalb der gemessenen RK für den relativen Vergleich der Proben bzgl. des gewachsenen Anteils an ErBCO-Phase mit (001)-Orientierung und einer maximalen Verkippung von  $\pm 10^\circ$  genutzt. Es findet keine Quantifizierung des Anteils an ErBCO-Phase mit (001)-Orientierung statt. Die Halbwertsbreite ist ein Maß für die Verkippung um die (001)-Orientierung innerhalb dieses Bereichs von  $\pm 10^\circ$ . Zur Bestimmung der Fläche und Halbwertsbreite wird die RK mit einem Gauß-Fit angepasst (s. Abbildung 3-21). Hieraus wird auch die Wahl der großen Verkippung von  $\pm 10^\circ$  ersichtlich, die garantieren soll, dass bei der Auswertung der komplette  $\omega$ -Scan und damit die gesamte Fläche berücksichtigt wird.

Analog zu  $T_{c,ind}$  erfolgt für die Auswertung auch eine Normierung der Rockingkurve. Bei ihr soll eine große Fläche  $A_{RK}$ , und eine kleine Halbwertsbreite FWHM<sub>RK</sub> belohnt werden, und es gilt:

$$A_{RK, \text{norm}} = \frac{A_{RK}}{\text{FWHM}_{RK}} \quad 3.12$$

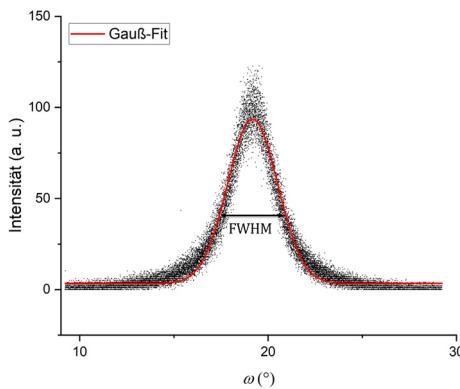


Abbildung 3-21: Exemplarische Darstellung der gemessenen Rockingkurve (RK) mit zusätzlichem Gauß-Fit (rot). Dieser wird zur Bestimmung Fläche und FWHM genutzt. Damit erfolgt eine Wichtung des Anteils gewachsener ErBCO-Phase mit (001)-Orientierung an der insgesamt gewachsenen ErBCO-Phase. Die Verkippung von  $\pm 10^\circ$  für den  $\omega$ -Scan garantiert, dass auch bei Proben mit einer breiten RK die gesamte Fläche bei der Auswertung berücksichtigt wird.

# 4 Ergebnisse

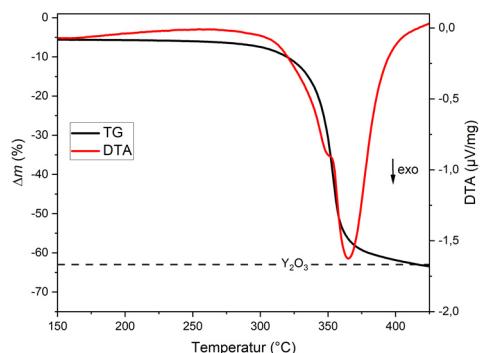
## 4.1 Vergleich der TG-DTA-Messungen mit der Literatur

Das DTA-Signal der eigenen Messung wird immer in der spezifischen Einheit  $\mu\text{V}/\text{mg}$  aufgenommen, wohingegen die Einheit in der Literatur variiert (DTA in  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) bzw. DSC in  $\text{W}/\text{g}$ ). Wie bereits unter Kap. 3.2 beschrieben, ist aus technischen Gründen keine quantitative DSC-Analyse für die Präkursorenlösung möglich. Deshalb werden die Graphen aus der Literatur für den qualitativen Vergleich der Verläufe in ihrer ursprünglichen Einheit digitalisiert, was auch die z. T. die etwas zackigen Verläufe bedingt.

### 4.1.1 Yttriumpropionat

Abbildung 4-1 zeigt die eigene TG-DTA-Analyse von Yttriumpropionat (Y-Prop) zusammen mit der TG-Messung aus der Literatur [86]. Nach *Nasui et al.* erfolgt der Masseverlust bis ca.  $125^{\circ}\text{C}$ , der analog zur eigenen Messung nicht mit dargestellt ist, durch Verdampfung von Kristallwasser und als festes Endprodukt liegt ausschließlich  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vor (gestrichelte Linie). Die höhere offset-Temperatur der eigenen Messung liegt an der niedrigeren Sauerstoffkonzentration von 20 Vol.-% verglichen zu 100 Vol.-% in der Literatur.

a)



b)

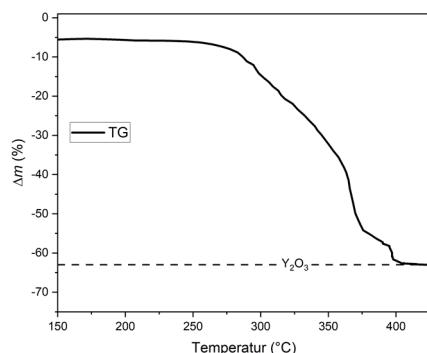
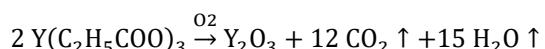


Abbildung 4-1: Vergleich der a) eigenen TG-DTA-Messung von Y-Prop mit der b) TG-Messung aus der Literatur [86]. Eigene Messung: Y-Prop, 5 K/min, 20 Vol.-%  $\text{O}_2$  in Ar, feucht; Literatur: Y-Prop  $\cdot$   $4\text{H}_2\text{O}$ , 10 K/min, 100 Vol.-%  $\text{O}_2$ , trocken. Als Endprodukt liegt ausschließlich festes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  vor (gestrichelte Linie). Dieses bildet sich bei der eigenen Messung über einen metallorganischen Komplex, zu erkennen an der Schulter des DTA-Signals bei ca.  $350^{\circ}\text{C}$ .

In der Literatur wird die DTA-Analyse sowie die Bestimmung der bei der Reaktion entstehenden Zwischenprodukte für die Zersetzung in reiner  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Dabei kommt es unter Bildung des Zwischenprodukts Yttriumoxycarbonat ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) zu einem endothermen Peak bei ca.  $400^{\circ}\text{C}$ . Dahingegen zeigt die eigene DTA-Kurve einen ausschließlich exothermen Verlauf ohne Zwischenprodukt, da die Untersuchung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre stattfindet. Die Schulter bei ca.  $350^{\circ}\text{C}$  ist ein Hinweis auf ein Zwischenprodukt. Da dort erst 2/3 des gesamten Masseverlusts vorliegen, handelt es sich vermutlich um einen metallorganischen Komplex. Da aber in der Literatur sowohl für die Zersetzung in reinem  $\text{N}_2$  wie auch  $\text{O}_2$  als Endprodukt  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bestimmt wird, muss sich dies bei höheren Endtemperaturen auch bei der eigenen Messung bilden, wie in der Zersetzungreaktion Gl. 4.1 dargestellt ist. In Gl. 4.2 ist die prozentuale theoretische Massenabnahme zum festen Endprodukt  $\text{Y}_2\text{O}_3$  berechnet, die sich sehr gut mit der eigenen Messung in Gl. 4.3 deckt. Tabelle 4-1 zeigt den Vergleich der charakteristischen Temperaturen.



4.1

#### 4.1 Vergleich der TG-DTA-Messungen mit der Literatur

$$\frac{\tilde{M}_{Y_2O_3}}{\tilde{M}_{2Y(C_2H_5COO)_3}} = \frac{225,812 \text{ g/mol}}{616,238 \text{ g/mol}} = 0,37 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = - 63 \% \quad 4.2$$

$$\frac{m_{425 \text{ } ^\circ\text{C}}}{m_{150 \text{ } ^\circ\text{C}}} = 0,45 \rightarrow \Delta m = - 64 \% \quad 4.3$$

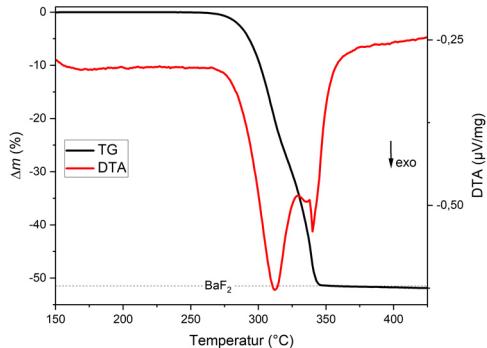
Tabelle 4-1: Vergleich der charakteristischen Temperaturen von Y-Prop der eigenen TG-DTA-Messung mit der TG-Messung aus der Literatur [86]

	TG-Signal		DTA-Signal		
	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{off}}$	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{peak}}$	$T_{\text{off}}$
eigene Messung (DTA; $m_0 = 11,7 \text{ mg}$ )	331	> 425	314	365	394
Literatur	284	400	---	---	---

#### 4.1.2 Bariumtrifluoracetat

Der Vergleich der eigenen TG-DTA-Analyse von Bariumtrifluoracetat (Ba-TFA) mit der Literatur [128] zeigt ähnliche Verläufe (s. Abbildung 4-2). Die Erniedrigung der *onset*-Temperatur von 10 K (s. Tabelle 4-2 für alle charakteristischen Temperaturen) lässt sich mit der deutlich höheren Heizrate von 20 K/min in der Literatur [123] gegenüber der eigenen Heizrate von 5 K/min begründen. Das DTA-Signal weist zwei exotherme Peaks auf. Nach *Farjas et al.* entstehen als Zwischenprodukte  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CF}_3\text{COOBaF}$ , wovon letzteres nach dem Reaktionsschema für ausschließlich Feststoffreaktionen (s. Gl. 4.4) zum verbleibenden Rückstand  $\text{BaF}_2$  (gestrichelte Linie) weiter reagiert.

a)



b)

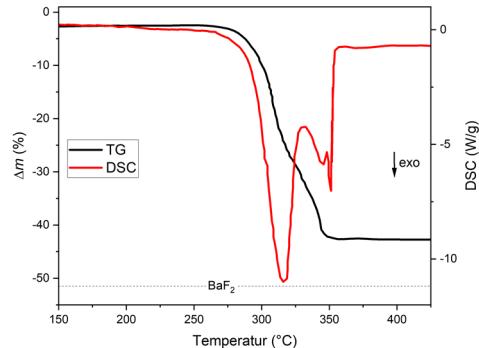


Abbildung 4-2: Vergleich der a) eigenen TG-DTA-Messung von Ba-TFA mit der b) TG-DSC-Messung aus der Literatur [128] Eigene Messung: Ba-TFA, 5 K/min, 20 Vol.-%  $\text{O}_2$  in Ar, feucht; Literatur: Ba-TFA, 20 K/min, feuchte Luft. Über Zwischenprodukte, u.a.  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CF}_3\text{COOBaF}$ , entsteht bei der zweistufigen Reaktion der verbleibende Rückstand  $\text{BaF}_2$  (gestrichelte Linie).

In Gl. 4.5 und 4.6 sind die theoretischen prozentualen Massenabnahmen zum Feststoffanteil des Zwischen- bzw. Endprodukts berechnet, die sehr gut mit der Messung übereinstimmen, wie auch noch einmal Gl. 4.7 aufzeigt. Die gesamte Massenabnahme entspricht knapp der verbleibenden Masse von  $\text{BaF}_2$  nach der vollständigen Zersetzung von Ba-TFA.



$$\frac{\tilde{M}_{\text{CF}_3\text{COOBaF}}}{\tilde{M}_{\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2}} = \frac{269,34 \text{ g/mol}}{363,357 \text{ g/mol}} = 0,74 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = - 26 \% \quad 4.5$$

$$\frac{\tilde{M}_{\text{BaF}_2}}{\tilde{M}_{\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2}} = \frac{175,323 \text{ g/mol}}{363,357 \text{ g/mol}} = 0,48 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = - 52 \% \quad 4.6$$

$$\frac{m_{425\text{ }^{\circ}\text{C}}}{m_{150\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,51 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -49\text{ \%} \quad 4.7$$

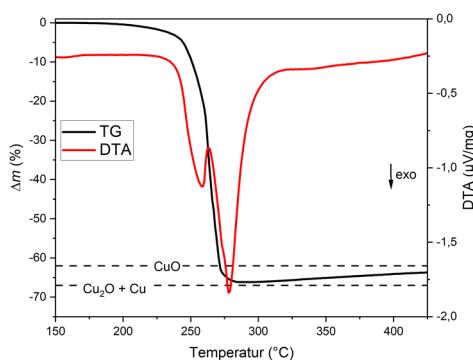
Tabelle 4-2: Vergleich der charakteristischen Temperaturen von Ba-TFA der eigenen TG-DTA-Messung mit der TG-DSC-Messung aus der Literatur [128]

$T$ (°C)	TG-Signal		DTA/DSC-Signal			
	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{off}}$	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{peak1}}$	$T_{\text{peak2}}$	$T_{\text{off}}$
eigene Messung (DTA; $m_0 = 14,3$ mg)	283	344	285	312	340	358
Literatur (DSC)	287	346	284	317	351	353

### 4.1.3 Kupferpropionat

Die eigene TG-Kurve für Kupferpropionat (Cu-Prop) zeigt gegenüber der Literatur [129] einen steileren Abfall (s. Abbildung 4-3). Die Differenz zwischen *onset*- und *offset*-Temperatur beträgt in der Literatur 90 K gegenüber ca. 30 K bei der eigenen Messung (s. Tabelle 4-3). Die niedrigere *onset*-Temperatur kann mit dem im Gegensatz zur eigenen Messung in der Literatur vorhanden Kristallwasser erklärt werden. Dieses entweicht schon bei niedrigeren Temperaturen durch Verdampfung und führt somit zum Massenverlust, wie es auch in der Literatur im Temperaturbereich bis 250 °C beschrieben ist. Das erklärt auch die beiden endothermen DTA-Peaks der Literatur bei ca. 210 °C und 235 °C. Der Grund für die höhere *offset*-Temperatur liegt in der doppelten Heizrate von 10 K/min begründet. Nach Nasui *et al.* verläuft die Zersetzung von Cu-Prop über einen exothermen Zwischen- schritt mit den Zwischenprodukten Kupfer(I)-Oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und elementares Kupfer Cu(0) sowie  $\text{CO}_2$  und 2-Pentanon ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ). Letzteres muss aber bei der vorliegenden Temperatur schon gasförmig sein und sich in der oxidativen Atmosphäre vollständig exotherm zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umsetzen. Somit hat es keinen Einfluss auf die weitere Massenabnahme. Die Zwischenprodukte liegen bei der eigenen Messung nach der berechneten Massenabnahme beim 2. DTA-Peak bei ca. 280 °C vor (gestrichelte Linie). Aufgrund der höheren *offset*-Temperatur befindet sich der dazugehörige DTA-Peak in der Literatur erst bei ca. 330 °C. Folglich wird in der Literatur der Rückstand bei ca. 350 °C als  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Cu(0) beschrieben, was bei der eigenen Messung schon bei ca. 285 °C der Fall ist. Die bei weiterer Temperaturerhöhung zu beobachtende leichte Massenzunahme wird mit der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Cu zu Kupfer(II)-Oxid (CuO) beschrieben und stimmt auch sehr gut mit der eigenen TG-Messung überein, die ebenfalls dieses Verhalten ab ca. 300 °C zeigt. Sowohl besitzt das DTA-Signal der Literatur vor dem DTA-Peak zusätzlich bei ca. 270 °C eine Schulter als auch das eigene DTA-Signal einen 1. Peak bei ca. 260 °C. Bei der eigenen Messung beträgt dort die Massenabnahme ca. 20 %. D. h. dem o. g. Zwischenprodukten ist noch ein Übergangsprodukt vorgelagert, bei dessen weiterer Zersetzung der Großteil der Massenabnahme stattfindet. Damit handelt es sich dabei vermutlich um einen metallorganischen Komplex.

a)



b)

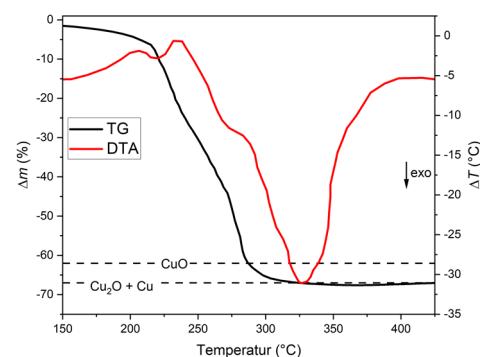
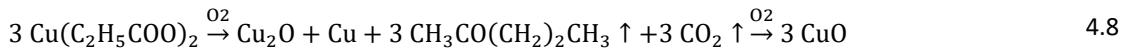


Abbildung 4-3: Vergleich der a) eigenen TG-DTA-Messung von Cu-Prop mit der b) Literatur [129] Eigene Messung: 5 K/min, 20 Vol.-%  $\text{O}_2$  in Ar, feucht; Literatur: Cu-Prop- $\cdot$ 2  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 K/min, feuchte Luft. Die festen Zwischenprodukte Kupfer(I)-Oxid ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und elementares Kupfer Cu(0) (gestrichelte Linie) beim 2. DTA-Peak bilden sich über einen metallorganischen Komplex (1. DTA-Peak eigene Messung bzw. Schulter in der Literatur) und oxidieren unter leichter Massenzunahme zum Rückstand Kupfer(II)-Oxid (CuO) (gestrichelte Linie).

#### 4.1 Vergleich der TG-DTA-Messungen mit der Literatur

Dass in beiden DTA-Messungen die Bildung des metallorganischen Komplexes und der Zwischenprodukte nicht durch zwei voneinander scharf getrennte exotherme Peaks erfolgt, bedeutet, dass die Zersetzung des metallorganischen Komplexes schon vor seiner vollständigen Bildung startet. Gl. 4.8 zeigt das dazugehörige Reaktionsschema [129]. In Gl. 4.9 und 4.10 sind die prozentualen theoretischen Massenabnahmen zum Feststoffanteil des Zwischen- bzw. Endprodukts berechnet, die sehr gut mit der Messung übereinstimmen, wie auch Gl. 4.11 aufzeigt. Die gesamte Massenabnahme entspricht sehr genau der verbleibenden Masse von CuO nach der vollständigen Zersetzung von Cu-Prop. In Tabelle 4-3 sind alle charakteristischen Temperaturen der eigenen Messung sowie der aus der Literatur (ohne die beiden endothermen DTA-Peaks) zusammengefasst.



$$\frac{\tilde{M}_{\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cu}}}{\tilde{M}_{3\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2}} = \frac{206,638 \text{ g/mol}}{629,064 \text{ g/mol}} = 0,33 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -67 \% \quad 4.9$$

$$\frac{\tilde{M}_{\text{CuO}}}{\tilde{M}_{\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2}} = \frac{79,546 \text{ g/mol}}{209,688 \text{ g/mol}} = 0,38 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -62 \% \quad 4.10$$

$$\frac{m_{425^\circ\text{C}}}{m_{150^\circ\text{C}}} = 0,36 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -64 \% \quad 4.11$$

Tabelle 4-3: Vergleich der charakteristischen Temperaturen von Cu-Prop der eigenen TG-DTA-Messung mit der Literatur; nur exotherme DTA-Peaks [129]

	TG-Signal		DTA-Signal			
	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{off}}$	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{peak1}}$	$T_{\text{peak2}}$	$T_{\text{off}}$
eigene Messung ( $m_0 = 12,8 \text{ mg}$ )	249	> 425	238	258	278	301
Literatur	216	413	238	273 (Schulter)	327	399

#### 4.1.4 Ethylcellulose

Für die Ethylcellulose (EC) mit einer mittleren Molmasse von 300 g/mol, die ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, wird analog zur Literatur [130] eine vollständige Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erwartet (s. Gl. 4.12). Dies ist zutreffend und ab ca.  $490^\circ\text{C}$  (vgl. Tabelle 4-4) beträgt der Massenverlust 100 % (gestrichelte Linie in Abbildung 4-4). Das DTA-Signal zeigt eine zweistufige exotherme Zersetzung, wobei der Großteil des Massenverlusts im ersten Teil der Reaktion stattfindet.

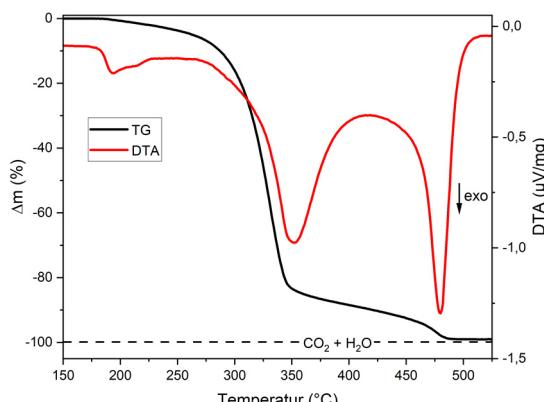
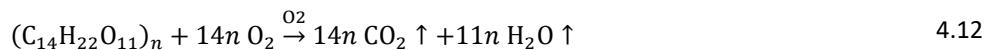


Abbildung 4-4: Eigene TG-DTA-Messung von EC; Molare Masse = 300 g/mol, 5 K/min, 20 Vol.-%  $\text{O}_2$  in Ar, feucht. Die EC wird erwartungsgemäß vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert (gestrichelte Linie).

## 4.2 TG-DTA-Untersuchung der YBCO-Lösung im Tiegel

Tabelle 4-4: Charakteristischen Temperaturen von EC der eigenen TG-DTA-Messung

$T$ (°C)	TG-Signal		DTA-Signal			
	$T_{on}$	$T_{off}$	$T_{on}$	$T_{peak1}$	$T_{peak2}$	$T_{off}$
Ethylcellulose ( $m_0 = 12,2$ mg)	293	485	278	352	479	503

## 4.2 TG-DTA-Untersuchung der YBCO-Lösung im Tiegel

Die TG-DTA-Messung der YBCO-Lösung im Tiegel in Abbildung 4-5 zeigt, dass auch hierbei eine maximale Temperatur von 425 °C ausreicht, damit alle Reaktionen vollständig ablaufen. Von der bei Labortemperatur in der Analysewaage eingewogenen Probenmasse  $m_0 = 53,5$  mg beträgt die in der TG-DTA-Apparatur beim Messbeginn von 150 °C ermittelte Masse  $m_{0,150\text{ °C}} = 26,6$  mg, was einem Masseverlust von 51 % entspricht. Der bei dieser Temperatur rechnerisch vorliegende Masseverlust durch Verdampfung von MeOH und der entsprechenden niedrigsiedenden *n*-Alkohole des OH-Mix beträgt ca. 66 %. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass schon bei der Überführung der Probe von der Analysewaage in die TG-DTA-Apparatur Lösemittel verdampft. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Siedepunkte der Alkohole und ihrer Masseanteile beträgt der Masseanteil an Lösemittel zu Messbeginn bei 150 °C ca. 5 % und kann bei den weiteren Berechnungen vernachlässigt werden (vgl. Tabelle 3-1 und Tabelle 7-1). Die DTA-Kurve weist zwei exotherme Peaks bei ca. 260 °C und ca. 310 °C auf, wobei der erste weniger stark ausgeprägt ist (s. Tabelle 4-5 für alle charakteristischen Temperaturen). Die onset-Temperatur beträgt ca. 200 °C und die offset-Temperatur ca. 355 °C. Nach Kap. 2.5.1 liegt nach der Pyrolyse einer *full-fluorine*-Präkursorenlösung eine amorphe Y-Ba-O-F-Matrix mit darin fein verteilten nanokristallinen CuO-Partikeln vor, und es ist davon auszugehen, dass dies auch bei der hier genutzten *low-fluorine*-Präkursorenlösung der Fall ist. Hierfür gilt die Annahme, dass diese Matrix mit den CuO-Partikeln die gleiche Stöchiometrie wie die Endprodukte nach den Reaktionen der einzelnen Präkursorsalze besitzt (vgl. 4.1.1 – 4.1.3). Dafür zeigt Gl. 4.13 das theoretische Reaktionsschema der eigenen YBCO-Lösung für die festen Edukte und Produkte ohne Lösemittel. Die dafür in Gl. 4.14 berechnete theoretische Massenabnahme beträgt 60 % (gestrichelte Linie), wohingegen für die eigene Messung im Temperaturbereich von 150 – 425 °C die Massenabnahme nur 45 % beträgt (s. Gl. 4.15).

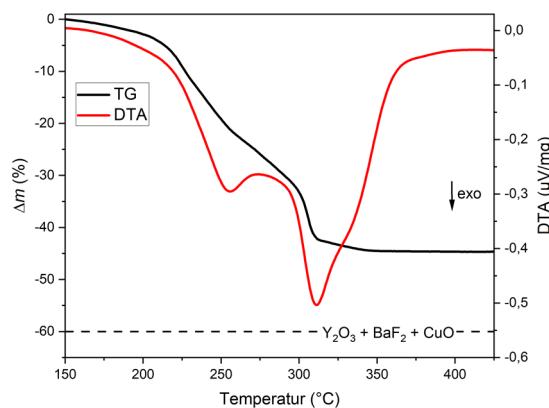
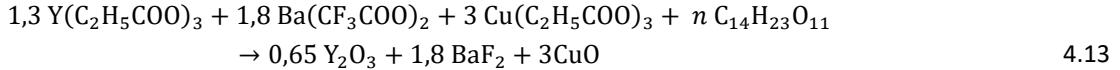


Abbildung 4-5: TG-DTA-Messung der eigenen *low-fluorine*-Präkursorenlösung im Tiegel; 5 K/min, 20 Vol.-% O<sub>2</sub> in Ar, feucht. Die DTA-Kurve weist zwei exotherme Peaks auf. Nach der Pyrolyse einer *full-fluorine*-Präkursorenlösung liegt eine amorphe Y-Ba-O-F Matrix mit darin fein verteilten nanokristallinen CuO-Partikeln vor. Für die Matrix mit den CuO-Partikeln wird die gleiche Stöchiometrie wie für die Endprodukte nach den Reaktionen der einzelnen Präkursorsalze angenommen und der entsprechende Masseverlust für die Feststoffe berechnet (gestrichelte Linie). Dass die TG-Messung nicht auf der gestrichelten Linie endet, liegt am ungünstigen Stoffaustausch im Tiegel, weshalb keine vollständige Pyrolyse durch die gesamte Lösung hindurch stattfindet.

Diese Abweichung lässt sich nicht alleine auf den Unterschied zwischen angenommener und realer Stöchiometrie der amorphen Y-Ba-O-F Matrix zurückführen. Beim Reinigen des Tiegels nach der Messung fällt auf, dass der obere Teil die feststoffartige Textur besitzt, wie sie typischerweise nach der Pyrolyse vorliegt. Aber am Boden des

## 4.2 TG-DTA-Untersuchung der YBCO-Lösung im Tiegel

Tiegel ist noch ein gelartiger Rückstand erkennbar. Der Tiegel ist zu Messbeginn zu ca. 1/3 gefüllt. Während der Messung ergibt sich aufgrund der Gasanströmung von unten nur ein ungünstiger Stoffaustausch für die Reaktionen (vgl. Abbildung 3-3b). Folglich hat keine vollständige Pyrolyse durch die gesamte Schichtdicke hindurch bis zum Boden des Tiegels stattgefunden. Dennoch stimmen die Verläufe der simultan aufgenommenen TG-DTA-Signale zueinander überein und können für die weiteren Untersuchungen genutzt werden, da sie in den pyrolysierten Anteil der YBCO-Lösung repräsentieren. Für eine quantitative Analyse, die in dieser Arbeit nicht vor kommt, müsste hingegen die unvollständig pyrolysierte Masse noch berücksichtigt werden.



$$\frac{m_{\text{Produkte}}}{m_{\text{Edukte}}} = 0,40 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -60 \% \quad 4.14$$

$$\frac{m_{425\text{ }^{\circ}\text{C}}}{m_{150\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,55 \rightarrow \frac{\Delta m}{m_0} = -45 \% \quad 4.15$$

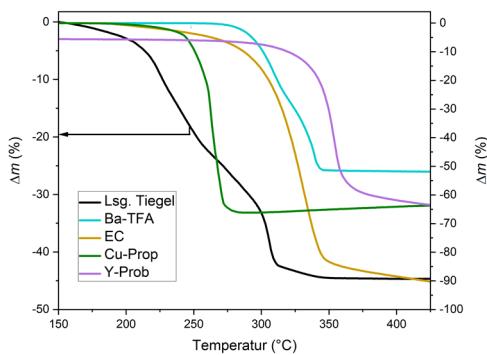
Tabelle 4-5: Charakteristische Temperaturen von der YBCO-Lösung der eigenen TG-DTA-Messung

$T$ (°C)	TG-Signal		DTA-Signal			
	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{off}}$	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{peak1}}$	$T_{\text{peak2}}$	$T_{\text{off}}$
Präkursorenlösung ( $m_{0,150\text{ }^{\circ}\text{C}} = 26,6$ mg)	211	339	207	257	312	355

### 4.2.1 TG-DTA-Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit den Präkursoren

In Abbildung 4-6 ist ein Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit den einzelnen Präkursoren für (a) die TG-Messung und (b) die DTA-Messung dargestellt. Für eine bessere Analyse erfolgt die Auftragung der Lösung jeweils mit eigener Skalierung und auf der primären y-Achse.

a)



b)

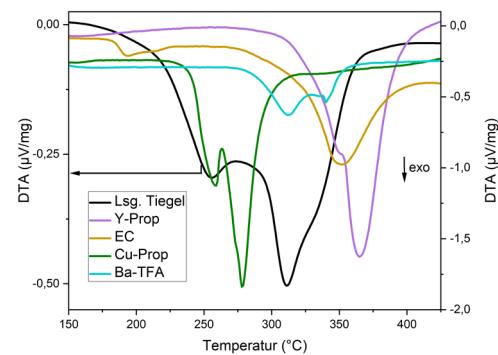


Abbildung 4-6: Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit Präkursoren für a) TG-Messung und b) DTA-Messung. Auftragung der Lösung für bessere Darstellung jeweils auf primärer y-Achse. a) Beim TG-Signal der Lösung führt im Bereich bis ca. 260 °C (s. 1. DTA-Peak Lösung (b)) nur die Zersetzung von Cu-Prop zur Massenabnahme. Ebenso zeigt es im Temperaturbereich der Massenabnahme von reinem Y-Prop keine weitere Änderung. b) Der 1. bzw. 2. DTA-Peak der Lösung decken sich mit dem 1. DTA-Peak von Cu-Prop bzw. Ba-TFA. Vermutlich finden dort die Zersetzung von Cu-Prop und Ba-TFA statt. Zudem ist anzunehmen, dass das Y-Prop in der Lösung früher und gleichzeitig mit dem Ba-TFA während des 2. DTA-Peaks reagiert. Es bestätigt sich die Annahme, dass sich auch bei der Pyrolyse einer *low-fluorine*-Präkursorenlösung fein verteilte nanokristalline CuO-Partikel (1. DTA-Signal) in einer amorphen Y-Ba-O-F-Matrix (2. DTA-Signal) ausbilden.

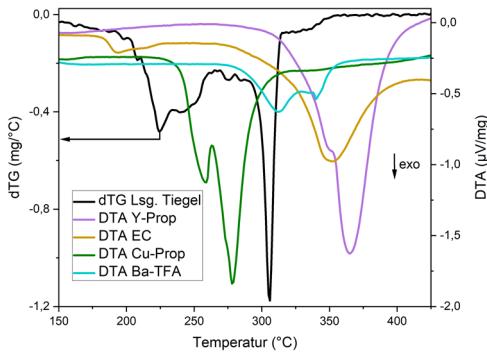
Unter der Annahme, dass die Zersetzung von Y-Prop und Ba-TFA in der Lösung nicht zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben sind, führt bei der TG-Messung im Temperaturbereich bis zum 1. DTA-Peak der Lösung bei ca. 260 °C nur die Zersetzung des Cu-Prop zur Massenabnahme der Lösung. Auch hat der 1. DTA-Peak der Lösung eine ähnliche Temperatur wie der 1. DTA-Peak von Cu-Prop. Zudem zeigt der DTA-Verlauf der Lösung trotz des stark ausgeprägten 2. DTA-Peaks von Cu-Prop in diesem Bereich keinen Peak. Deshalb ist davon auszugehen, dass die zweistufige Zersetzung von Cu-Prop zu niedrigeren Temperaturen hin im Bereich des 1.

## 4.2 TG-DTA-Untersuchung der YBCO-Lösung im Tiegel

DTA-Signals der Lösung verschoben ist. Des Weiteren besitzt der 2. DTA-Peak der Lösung die gleiche Temperatur wie der 1. DTA-Peak der Zersetzung von Ba-TFA. Auch zeigt das TG-Signal der Lösung ab 350 °C keine Änderung mehr, obwohl dort die einzelnen TG-Messungen von Y-Prop und EC noch nicht fertig sind. Vermutlich reagiert das Y-Prop früher zusammen mit Ba-TFA im Bereich des 2. DTA-Peaks der Lösung.

Diese Beobachtungen lassen sich besser über die differenzierte thermogravimetrische Kurve  $dm(t)/dT$  (dTG-Kurve) analysieren, woraus auch kleine Massenänderungen erkannt werden und die Temperatur des maximalen Masseverlusts  $(dm/dT)_{\max}$  bestimmt wird. In Abbildung 4-7 zeigt der Vergleich der Verläufe von (a) der dTG der Lösung mit der DTA der Präkursoren und (b) der dTG mit der DTA der Lösung. Demnach ist die Zersetzung von Cu-Prop für den 1. dTG-Peak der Lösung verantwortlich (a), der sich ca. 30 °C vor dem 1. DTA-Peak der Lösung befindet (b). Nach Kap. 4.1.3 liegt bei der Zersetzung von Cu-Prop die gesamte Massenabnahme nach der Zersetzung des metallorganischen Komplexes zu den Zwischenprodukten Cu<sub>2</sub>O und Cu vor. Folglich startet die Zersetzung von Cu-Prop vor dem 1. DTA-Signal der Lösung, und am 1. DTA-Peak der Lösung liegen die Zwischenprodukte Cu<sub>2</sub>O und Cu sowie ihr schon zu CuO weiter oxidiertes Endprodukt vor. Der dTG-Verlauf der Lösung zeigt sowohl im Bereich des DTA-Peaks von Y-Prop als auch des 2. DTA-Peaks von Ba-TFA kaum noch eine Massenabnahme (a). Nach Kap. 4.1.2 führen beide Zersetzungsreaktionen von Ba-TFA zu einer ähnlichen Massenabnahme. Demzufolge ist die Zersetzung von Y-Prop in der Lösung zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben und findet gleichzeitig mit der zweistufigen Zersetzungsreaktion von Ba-TFA während des 2. DTA-Signals der Lösung statt. Aus Abbildung 4-7b wird auch noch einmal ersichtlich, dass bei der simultanen TG-DTA-Messung das DTA-Signal dem TG-Signal nachläuft. Während das TG-Signal instantan auf die Massenänderung durch die exotherme Zersetzungsreaktion reagiert, schlägt das DTA-Signal auf die damit einhergehende Wärmefreisetzung aufgrund von Wärmetransportprozessen leicht verzögert aus. Dass der dTG-Verlauf der Lösung nach dem 2. dTG-Peak nicht auf die Basislinie zurück kommt und ihr  $T_{\text{off}}$  erst bei ca. 350 °C liegt, ist vermutlich auf die EC zurückzuführen, die sich über einen großen Temperaturbereich hinweg zersetzt (vgl. Kap. 4.1.4).

a)



b)

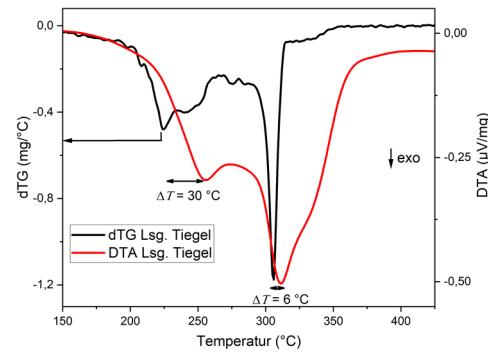
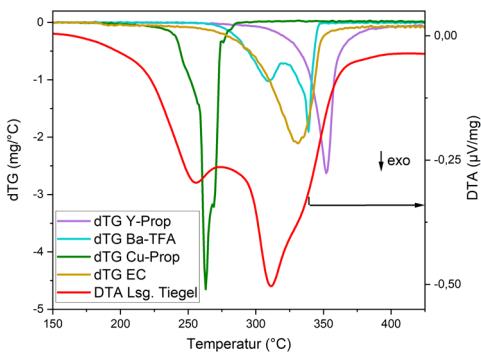


Abbildung 4-7: Vergleich von a) dTG-Verlauf der Lösung und DTA-Messungen der Präkursoren sowie b) dTG-Verlauf und DTA-Messung der Lösung. Die Zersetzung von Cu-Prop ist für den 1. dTG-Peak verantwortlich (a). Diese startet schon vor dem 1. DTA-Signal, folglich liegen am 1. DTA-Peak der Lösung die Zwischenprodukte Cu<sub>2</sub>O und Cu sowie ihr schon zu CuO weiter oxidiertes Endprodukt vor (b). Der dTG-Verlauf der Lösung zeigt sowohl im Bereich des DTA-Peaks von Y-Prop als auch des 2. DTA-Peaks von Ba-TFA kaum noch eine Massenabnahme (a). Demzufolge ist die Zersetzung von Y-Prop zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben und verläuft gleichzeitig zur zweistufigen Zersetzung von Ba-TFA während des 2. DTA-Signals der Lösung (b).

Diese Vermutung unterstützt auch noch einmal in Abbildung 4-8 der Vergleich der Verläufe von (a) der dTG der Präkursoren mit der DTA der Lösung sowie (b) aller dTG-Signale, bei der die Auftragung der Lösung wieder auf der primären y-Achse erfolgt. Wenn die Reaktionen von Y-Prop und Ba-TFA beim 2. DTA-Signal erfolgen (a), ist im Temperaturbereich von ca. 310 – 350 °C nur die EC für den genannten dTG-Verlauf der Lösung verantwortlich (b). Demzufolge ist die EC auch der Grund für das breit auslaufende 2. DTA-Signal in diesem Temperaturbereich (a). Zusammenfassend zersetzt sich analog zur *full-fluorine*-Präkursorenlösung auch bei der Pyrolyse einer *low-fluorine*-Präkursorenlösung Cu-Prop beim 1. dTG-Signal und Ba-TFA sowie Y-Prop zersetzen sich zusammen beim 2. dTG-Signal. Dabei kommt es dann ebenso zur Ausbildung fein verteilter nanokristalliner CuO-Partikel (1. DTA-Signal) in einer amorphen Y-Ba-O-F-Matrix (2. DTA-Signal).

a)



b)

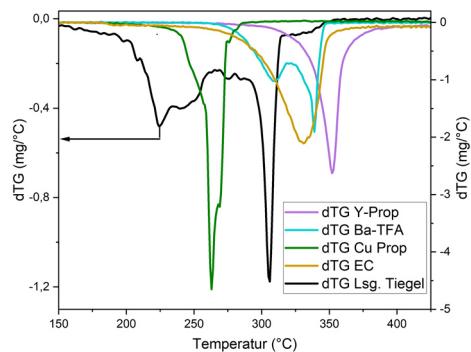


Abbildung 4-8: Vergleich von a) DTA-Messung der YBCO-Lösung und dTG-Signale der Präkursoren sowie b) dTG-Signale der YBCO-Lösung und Präkursoren. Für den Verlauf des dTG-Signals von ca. 310 – 350 °C ist die sich über einen großen Temperaturbereich zersetzende EC verantwortlich (a), ebenso für den breit auslaufenden Verlauf des 2. DTA-Signals in diesem Temperaturbereich (b)

Für genauere Analysen über die Vorgänge während der Pyrolyse wäre ein Massenspektrometer oder FTIR-Spektrometer zur Bestimmung der entstehenden gasförmigen Spezies nötig. Wie jedoch bereits beschrieben, würde HF in feuchter Atmosphäre die aus Kaliumbromid gefertigte Messküvette beschädigen.

#### 4.2.2 Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel mit der Literatur

Auch *Zhao et al.* [74] sind bei der Untersuchung ihrer *low-flourine*-YBCO-Lösung, bei der das Kupfer ebenfalls als Propionat vorliegt, der Annahme, dass die Zersetzung von Cu-Prop beim 1. DTA-Signal und die von Ba-TFA sowie Y-TFA zusammen beim 2. DTA-Signal stattfinden (s. Abbildung 4-9).

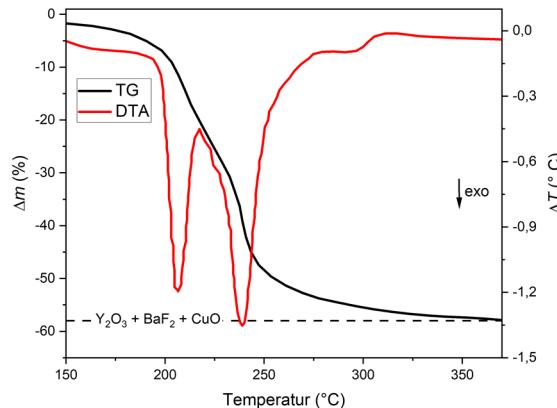


Abbildung 4-9: TG-DTA-Analyse der *low-flourine*-YBCO-Lösung von *Zhao et al.* Y-TFA : Ba-TAF : Cu-Prop = 1:2:3 in MeOH; Additive: Diethanolamin und NH<sub>3</sub>; 2 K/min; O<sub>2</sub> feucht. Auch nach *Zhao et al.* zersetzt sich bei der Pyrolyse Cu-Prop beim 1. DTA-Signal und Ba-TFA sowie Y-TFA zersetzen sich zusammen beim 2. DTA-Signal [74]. Für die *low-flourine*-YBCO-Lösung wird auch die Annahme wie für die eigene ErBCO-Lösung angestellt, dass die Matrix ebenfalls die gleiche Stöchiometrie wie die Endprodukte nach den Reaktionen der einzelnen Präkursorsalze besitzt. Der dafür berechnete Masseverlust (gestrichelte Linie) entspricht der TG-Messung.

Die Verschiebung der Peak-Temperaturen zu deutlich niedrigeren Werten als von den einzelnen Präkursorsalzen erwartet, erklären sie mit den Additiven Diethanolamin und Ammoniak, die als Lewis-Säure wirken. Diese reduzieren die Koordination und Vernetzung zwischen den Metallkationen und damit die Zersetzungstemperaturen. Für ihre *low-flourine*-YBCO-Lösung wird die gleiche Annahme wie bei der eigenen Lösung angestellt. D.h. nach der Pyrolyse liegen CuO-Partikel in einer amorphen Y-Ba-O-F-Matrix vor und die Matrix besitzt die gleiche Stöchiometrie wie die Endprodukte nach den Reaktionen der einzelnen Präkursorsalze. Dafür beträgt die berechnete theoretische Massenabnahme der Präkursorsalzen ohne Lösemittel und Additive ebenfalls 60 % und entspricht auch der TG-Messung (gestrichelte Linie).

### 4.3 TG-Untersuchung der YBCO-Lösung auf Kurzproben

Ebenso messen Dawley *et al.* bei der DTA-Analyse ihrer *full-flourine*-YBCO-Lösung ein deutlich niedrigere *offset*-Temperatur, als für Yttrium-TFA und Barium-TFA zu erwarten wäre [131]. Ihrer Meinung nach zersetzt sich Kupfer-TFA auch beim 1. DTA-Peak der Präkursorenlösung und katalysiert zudem die Zersetzung von Yttrium-TFA und Barium-TFA beim 2. DTA-Peak, was die niedrigeren *offset*-Temperaturen erklärt. Dieser gemeinsame 2. DTA-Peak für die Zersetzung von Yttrium-TFA und Barium-TFA stützt ihre These, dass Y und Ba als gemischte (Ba,Y)(O,F)-Oxyfluorid-Matrix und nicht getrennte Oxyfluoride vorliegen. In dieser Matrix liegt das CuO partiell vor [132].

## 4.3 TG-Untersuchung der YBCO-Lösung auf Kurzproben

Die mittels Rotationsbeschichtung abgeschiedene Masse an Präkursorenlösung von ca. 0,9 mg zu Messbeginn bei 150 °C ist sehr gering und damit ungünstig für das Signal-Rausch-Verhältnis. Deshalb werden zusätzliche TG-Versuche mit Kurzproben durchgeführt, auf denen durch Betropfung mit einer Pipette ein Vielfaches an Masse abgeschieden werden kann. Tabelle 4-6 fasst die Einwaagen  $m_0$  und die zu Messbeginn bei 150 °C vorliegenden Probenmassen  $m_{0,150\text{ }^{\circ}\text{C}}$  zusammen. Für den folgenden Vergleich sind auch die der Präkursorenlösung im Tiegel noch einmal mit aufgeführt.

Tabelle 4-6: Probenmassen der YBCO-Lösung im Tiegel und auf Kurzproben zu Messbeginn bei  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

TG-Messung	betropft	rot.beschichtet	Lsg. im Tiegel
Einwaage $m_0$ (mg)	18,71	1,03	53,5
Probenmasse $m_{0,150\text{ }^{\circ}\text{C}}$ (mg)	17,2	0,9	26,6

Abbildung 4-10a zeigt den Vergleich der TG-Messungen für die betropfte und rotationsbeschichtete Probe sowie für die Präkursorenlösung im Tiegel und Abbildung 4-10b die dazugehörigen dTG-Verläufe  $dm/dT$ . Alle drei Proben zeigen einen ähnlichen TG-Verlauf und besitzen *offset*-Temperaturen von ca. 300 °C. Das lässt darauf schließen, dass die Vorgänge vergleichbar sind.

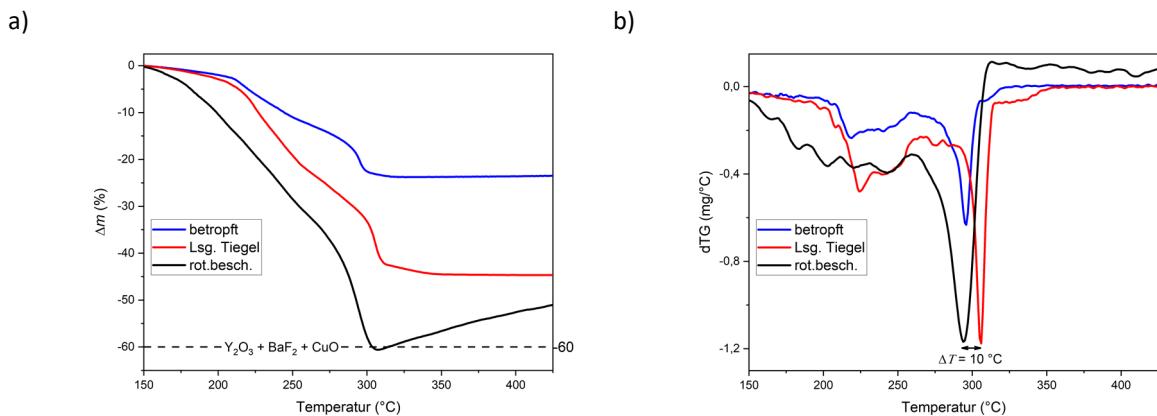


Abbildung 4-10: Vergleich der YBCO-Lösung im Tiegel und auf Kurzproben für a) TG und b) dTG. Die in beiden Messungen ähnlichen Verläufe bestätigen die Annahme, dass sich die Vorgänge von der Lösung im Tiegel auf beschichtete Kurzproben übertragen lassen. Der Grund für den geringen Massenverlust der betropften Probe konnte nicht geklärt werden. Aufgrund kürzerer Wärme- und Stofftransportvorgänge befindet sich der dTG-Peak der rotationsbeschichteten Probe ca. 10 °C vor dem der Lösung im Tiegel. Wahrscheinlich gilt das gleiche auch für ihre DTA-Peaks.

Für die rotationsbeschichtete Probe ergibt sich ein Masseverlust von 60 %, der mit der berechneten theoretischen Massenabnahme in Gl. 4.14 übereinstimmt (gestrichelte Linie). Es hat somit eine vollständige Pyrolyse durch die gesamte Schichtdicke hindurch stattgefunden. Der Grund für das unstetige dTG-Signal der rotationsbeschichteten Probe bis ca. 260 °C ist dem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis geschuldet, da dort Masseverlust und Messungenauigkeit in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Ebenso wird aufgrund der geringen Probenmasse ab ca. 300 °C der gerätespezifische Drift als leichter Anstieg sichtbar. Warum der Masseverlust für

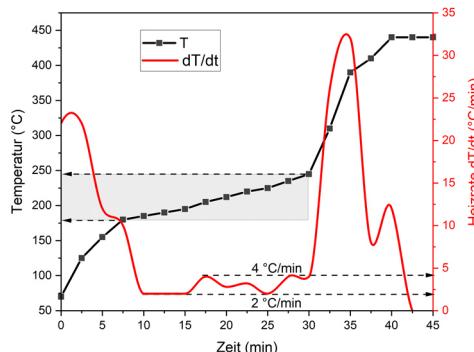
#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profs der Pyrolyse

die betropfte Probe mit ca. 23 % nur ca. die Hälfte des Wertes der Präkursorenlösung im Tiegel beträgt, lässt sich an dieser Stelle nicht abschließend klären. Auch eine Messwiederholung zeigte einen nahezu deckungsgleichen TG-Verlauf. Bei den dTG-Verläufen zeigen zu Beginn der Reaktion die Lösung im Tiegel und die betropfte Probe einen sehr ähnlichen Verlauf, aber ab ca. 225 °C ist eine Verschiebung für die Lösung im Tiegel zu erkennen. Der 2. dTG-Peak und die offset-Temperatur liegen im Tiegel (rot) ca. 10 °C höher als für die rotationsbeschichtete Probe (schwarz). Dies lässt sich mit der bereits in Kap. 3.5.1.3 genannten Tatsache erklären, dass die charakteristischen Temperaturen von dicken Schichten ebenso durch längere Wärme- und Stofftransportvorgänge zu höheren Temperaturen hin verschoben sind. Dennoch zeigt das dTG-Signal der rotationsbeschichteten Probe ab dieser Temperatur einen sehr ähnlichen Verlauf wie die beiden anderen Proben. Das lässt darauf schließen, dass sich auch der Verlauf bis ca. 260 °C und damit die Temperatur des 1. dTG-Peaks, der aufgrund des o. g. Signal-Rausch-Verhältnisses nicht sichtbar ist, sehr ähnlich zu den beiden anderen Proben verhalten. Insbesondere das vergleichbare Verhalten zur Präkursorenlösung im Tiegel ist für die folgenden Untersuchungen von Bedeutung. Somit kann ihre DTA-Messung als Referenz für die rotationsbeschichtete Probe, für die keine DTA-Messung möglich ist, genutzt werden.

## 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profs der Pyrolyse

In Abbildung 4-11a ist das bisherige und noch empirisch entwickelte Zeit-Temperatur-Profil (schwarz) mit dazugehöriger Heizrate  $dT/dt$  (rot) der Probe während der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen mit 18 Heizzonen bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h dargestellt. Zur Berechnung von  $dT/dt$  werden die diskreten Werte der jeweils in der Zonenmitte gemessenen Temperaturen genutzt und dann stückweise durch Polynome angepasst (Akima Spline). Es fällt auf, dass die Heizrate zwischen Heizzone 3 und 12, d. h. im Segment von 180 – 245 °C (grau), nur niedrige Werte von 2 – 4 °C/min besitzt. Wird nun die Heizrate zusammen mit dem dTG-Signal der rotationsbeschichteten Probe über die Temperatur aufgetragen (s. Abbildung 4-11b), zeigt sich, dass im untersuchten Segment nur die geringe differentielle Massenabnahme des 1. dTG-Signals stattfindet (vgl. dünne Linie für mit dargestelltes dTG-Signal der Lösung im Tiegel). Dahineggen beträgt die Heizrate 26 °C/min im Bereich der größten differentiellen Massenabnahme beim 2. dTG-Peak. Für full-fluorine-Präkursorenlösungen gilt die Annahme, dass die Heizrate  $dT/dt$  umso niedriger sein muss, je höher die Ausgasungsrate an HF und der Massenverlust  $dm/dT$  aufgrund der Reaktionen sind, damit während der Pyrolyse zu großen Spannungen vermieden werden können und es somit nicht zur Rissbildung im Film kommt (vgl. Kap. 2.5). Offensichtlich ist das bei der in dieser Arbeit genutzten low-fluorine-Präkursorenlösungen nicht nötig.

a)



b)

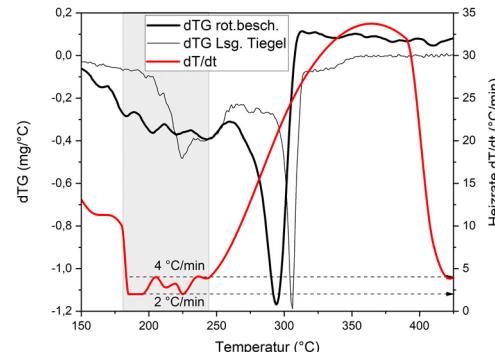


Abbildung 4-11 a) Aktuelles, empirisch entwickeltes Zeit-Temperatur-Profil mit dazugehöriger Heizrate  $dT/dt$  der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h. Die quadratischen Symbole entsprechen den eingestellten Temperaturen des Trocknungsschritts bei  $T \approx 70$  °C und der 18 Heizzonen. Heizzone 3 – 12, d.h. das Segment von 180 – 245 °C (grau), besitzt nur eine niedrige Heizrate von 2 – 4 °C /min. b) Vergleich der dTG-Messung der rotationsbeschichteten Kurzprobe aufgetragen mit der Heizrate ( $dT/dt$ ) über die Temperatur. Im untersuchten Segment findet trotz der niedrigen Heizrate nur die geringere differentielle Massenabnahme des 1. dTG-Peaks statt (vgl. dünne Linie für mit dargestelltes dTG-Signal der Lösung im Tiegel). Im Bereich der größten differentiellen Massenabnahme beim 2. dTG-Peak beträgt die Heizrate hingegen 26 °C.

#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profs der Pyrolyse

Für eine bessere Analyse des untersuchten Temperatursegments ist in Abbildung 4-12a das dTG-Signal der rotationsbeschichteten Probe zusammen mit der dTG-DTA-Messung der Präkursorenlösung im Tiegel über der Temperatur abgebildet. Daraus lassen sich die Temperaturen des 1. dTG-Peaks sowie der beiden DTA-Peaks der rotationsbeschichteten Probe erahnen, die vermutlich ebenfalls gegenüber der Präkursorenlösung im Tiegel jeweils zu einer ca. 10 °C niedrigeren Temperatur verschoben sind (vgl. Kap. 4.3). In diesem Segment erfolgt nach den bisherigen Erkenntnissen nur für Cu-Prop die Zersetzung des metallorganischen Komplexes zu den Zwischenprodukten Cu<sub>2</sub>O und Cu sowie deren Oxidation zu den CuO-Partikeln. Aber es findet noch nicht die Bildung der amorphen Y-Ba-O-F-Matrix (2. DTA-Signal) statt (vgl. Kap. 4.2.1). Die Y-Ba-O-F-Matrix mit darin verteilten nanokristallinen CuO-Partikeln ist essentiell für die Ausbildung der YBCO-Phase bei der darauffolgenden Kristallisation. Dass mit dem bisherigen Temperaturprofil der Pyrolyse sowohl rissfreie Filme erzielt werden können als auch diese bei der Kristallisation die gewünschte YBCO-Phase ausbilden, lässt die Annahme zu, dass die flache Temperaturrampe von 2 bzw. 4 °C/min im untersuchten Segment gar nicht nötig ist. Diese Annahme wird von der Tatsache unterstützt, dass die rotationsbeschichtete Probe bei einer Heizrate von 5 K/min in der TG-Apparatur pyrolysiert wird und im Zentrum völlig rissfrei ist (s. Abbildung 4-12b). Die Abplatzungen in den Ecken entstehen durch die dortige erhöhte Schichtdicke und sind ein reines Problem der Rotationsbeschichtung.

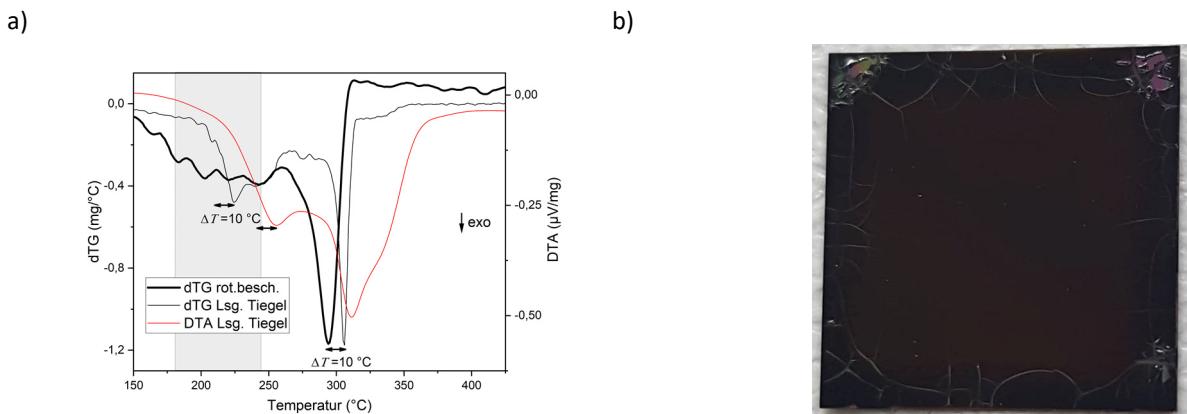


Abbildung 4-12: a) Vergleich von dTG-Verlauf der rotationsbeschichteten Kurzprobe mit dTG-DTA-Messung der Lösung im Tiegel. Für den 1. DTA-Peak der Kurzprobe wird ebenfalls eine im Vergleich zur Lösung um ca. 10 °C niedrigere Temperatur erwartet (s. Pfeile). Im untersuchten Segment findet nur die Zersetzung von Cu-Prop zu den CuO-Partikeln statt (1. DTA-Signal), aber noch nicht die Ausbildung der Y-Ba-O-F-Matrix (2. DTA-Signal). b) Rotationsbeschichtete 1 × 1 cm RABiTS-Probe nach der Pyrolyse in der TG-Apparatur. Trotz einer Heizrate von 5 K/min ist der Film im Zentrum der Probe rissfrei, die Heizrate von 2 – 4 °C/min gar nicht nötig. Die Abplatzungen in den Ecken sind ein rein technisch bedingtes Problem der Rotationsbeschichtung.

#### 4.4.1 Optimierung für Kurzproben im Laborofen und Überprüfung

Für die Optimierung der Pyrolyse von Kurzproben im Laborofen (vgl. Abbildung 3-12a) wird zunächst das aktuell verwendete Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h auf den Laborofen übertragen. Im Laborofen ist aus technischen Gründen eine so fein gestufte Heizrate nicht regelbar, weshalb auch keine 1:1-Übertragung, aber dennoch eine sehr ähnliche Übertragung im Segment von 180 – 240 °C (grau) möglich ist (s. Abbildung 4-13). Aus diesem Grund besitzt auch die im Laborofen im Segment eingestellte Heizrate Werte von 2 – 6 °C/min, anstatt der ursprünglichen 2 – 4 °C/min. Die Erhöhung der Heizrate erfolgt bei der späteren Übertragung auf die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen aus Gründen der Einfachheit nur durch die Steigerung der Bandlaufgeschwindigkeit und nicht durch Änderung des Temperatur-Profils. Da die Bandlaufgeschwindigkeit während des gesamten seriell ablaufenden Prozesses aus Beschichtung und Pyrolyse konstant bleiben muss (vgl. Kap. 3.5.3.1), sind im Laborofen nur Werte für die Heizrate möglich, die sich dann auch bei der Übertragung realisieren lassen. Vorversuche mit dem Bandförderersystem haben gezeigt, dass unter der zur Gewährleistung einer ebenen Substratoberfläche benötigten Zugkraft von  $F_z = 15$  N nur eine Bandlaufgeschwindigkeit von ca. 15 m/h möglich ist. Aus diesen Gründen wird die Heizrate im Laborofen im untersuchten Segment um 50 % und 100 % erhöht, was einer späteren Bandlaufgeschwindigkeit von 12 m/h und

#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profils der Pyrolyse

16 m/h entspricht. Danach erfolgen bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen für die Proben die Kristallisation bei Atmosphärendruck und Oxidation (vgl. Tabelle 3-3) für die abschließende Charakterisierung durch Messung von  $J_c$  und  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan sowie die Elementaranalyse für Kohlenstoff.

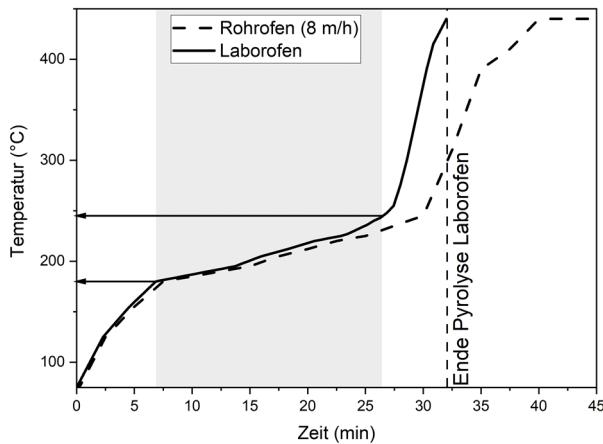


Abbildung 4-13: Übertragung des aktuellen Zeit-Temperatur-Profils der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen (8 m/h) auf den Laborofen. Die ursprüngliche Heizrate im Rohrofen von 2 – 4 °C/min besitzt im Laborofen im Segment von 180 – 240 °C (grau) Werte von 2 – 6 °C/min, da die Heizraten nicht so genau regelbar sind. Innerhalb dieses Segments erfolgt die Optimierung der Pyrolyse.

Wie in Tabelle 4-7 zu erkennen ist, nehmen die Werte für  $J_c$  mit steigender Heizrate nicht ab und können im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant bzw. leicht steigend betrachtet werden. Die Schichtdicke beträgt für alle Proben ca. 400 nm. Dennoch sind die erreichten  $J_c$ -Werte insgesamt noch sehr niedrig.

Tabelle 4-7: Vergleich der Kurzproben im Laborofen mit verschiedenen Heizraten für das untersuchte Segment bei der Pyrolyse und den dazugehörigen  $J_c$ -Werten nach der Kristallisation und Oxidation

T-Profil Laborofen 180 – 240 °C	Heizrate (°C/min)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )
Übertragung Rohrofen (8 m/h)	2 – 6	0,55
50 % Erhöhung	3 – 9	0,56
100 % Erhöhung	4 – 12	0,68

Die Strukturanalyse mittels XRD in Abbildung 4-14 zeigt trotz der im untersuchten Segment um 50 % und 100 % erhöhten Heizrate keine merklichen Unterschiede.

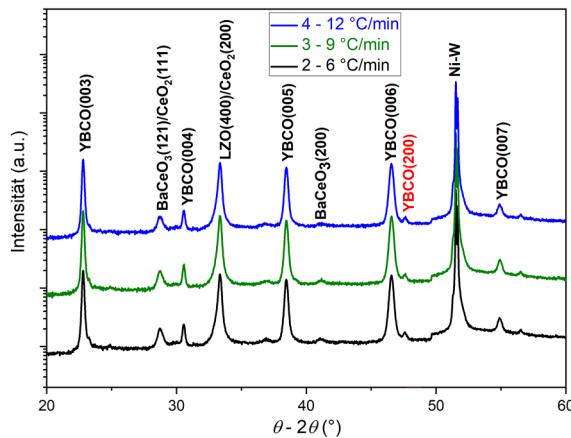


Abbildung 4-14: Vergleich der XRD-Analyse nach der Kristallisation für die Kurzproben im Laborofen mit verschiedenen Heizraten für das untersuchte Segment bei der Pyrolyse. Es sind keine merklichen Unterschiede in der Phasenbildung erkennbar wie bspw. eine verringerte Intensität der (00)-Phase oder zusätzliche Peaks aufgrund von Sekundärphasen. Bei allen drei Proben ist bei ca. 47,5° der für unerwünschtes  $a/b$ -Wachstum charakteristische YBCO (200)-Reflex (rot) erkennbar.

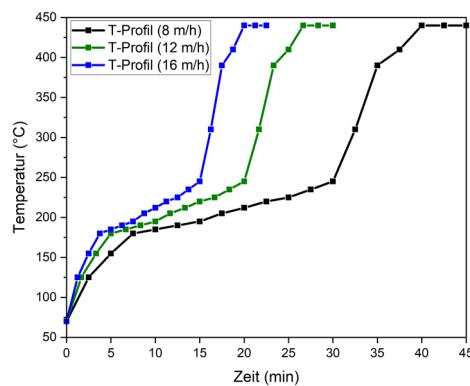
#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profils der Pyrolyse

Es hat sich also im Rahmen der Messgenauigkeit nichts an der Phasenbildung verändert, wie beispielsweise eine verringerte Intensität an YBCO-Peaks mit (00l)-Orientierung oder zusätzliche Peaks aufgrund von Sekundärphasen. Dennoch zeigen alle drei Proben deutlich den für unerwünschtes  $a/b$ -Wachstum charakteristischen YBCO-(200)-Reflex bei ca.  $47,5^\circ$ , was ein Hauptgrund für die niedrigen  $J_c$ -Werte ist. Auch die Elementaranalyse für Kohlenstoff weist bei keiner Probe Rückstände nach. Zusammenfassend besitzen die Kurzproben mit den optimierten Zeit-Temperatur-Profilen im Vergleich zum ursprünglichen Temperaturprofil sehr ähnliche supraleitende sowie strukturelle Eigenschaften. Deshalb bedarf es weiterer Untersuchungen, um die für energietechnischen Anwendungen angestrebten  $J_c$ -Werte  $> 1 \text{ MA/cm}^2$  im Eigenfeld zu erreichen.

#### 4.4.2 Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen und Überprüfung

Um die im Laborofen optimierten Heizraten auf die Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen zu übertragen, wird bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen die Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h auf 12 m/h und auf 16 m/h erhöht. Dementsprechend wird die Pumpendrehzahl zur Beschichtung auf die finale YBCO-Schicht mit ca. 500 nm Dicke eingestellt. Aufgrund der notwendigerweise konstanten Bandlaufgeschwindigkeit ändert sich die Heizrate im Unterschied zum Laborofen nicht nur im untersuchten Segment von  $180 - 240^\circ\text{C}$ , sondern über den gesamten Bereich. Die daraus resultierenden Zeit-Temperatur-Profile sind in Abbildung 4-15a und die dazugehörigen erhöhten Heizraten mit der dTG-Messung der rotationsbeschichteten Kurzprobe in Abbildung 4-15b dargestellt.

a)



b)

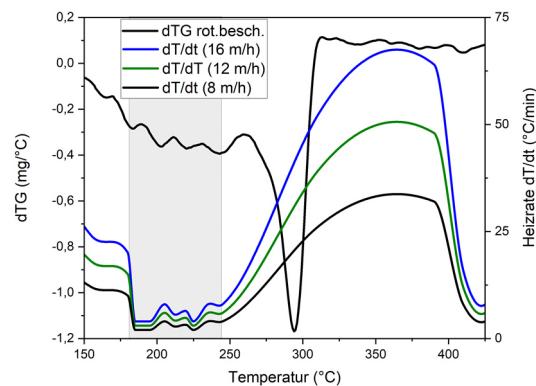


Abbildung 4-15: a) Vergleich der Zeit-Temperatur-Profile für die verschiedenen Bandlaufgeschwindigkeiten bei der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen b) Vergleich der daraus resultierenden Heizraten ( $dT/dt$ ) mit der dTG-Messung ( $dm/dT$ ) der rotationsbeschichteten Kurzprobe aufgetragen über die Temperatur

Damit werden dann ca. 2 m lange RABiTS-Bandproben beschichtet und pyrolysiert sowie analog zu den Kurzproben für die abschließende Charakterisierung ( $J_c$ ,  $\theta$ -2θ-Scan, Elementaranalyse für Kohlenstoff) ebenfalls im Laborofen kristallisiert und oxidiert (vgl. Tabelle 3-3). Es zeigt sich, dass das mit der höchsten Heizrate pyrolysierte Band nicht für weitere Untersuchungen geeignet ist. Das Bandförderersystem ermöglicht für diese Geschwindigkeit aufgrund seines unstetigen Motorenlaufs kein zufriedenstellendes Beschichtungsergebnis. Dieses Problem ist auf die verwendete Steuerung zur Regelung der Bandlaufgeschwindigkeit zurückzuführen und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht behoben werden. Die Elementaranalyse für Kohlenstoff mehrerer Kurzproben aus den drei pyrolysierten Bandproben hat in keinem Fall Rückstände im Film ergeben. Auch besitzen die drei Bandproben wieder ähnliche, aber auch insgesamt sehr niedrige  $J_c$ -Werte (s. Tabelle 4-8).

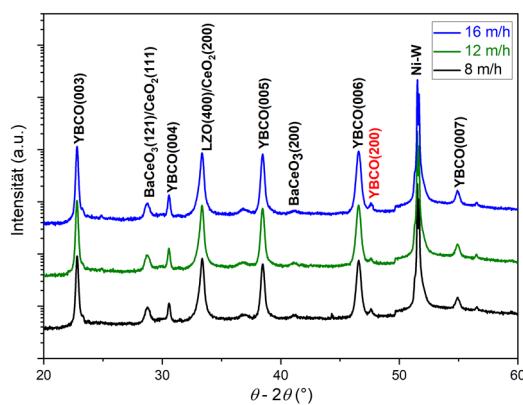
Tabelle 4-8: Vergleich der Proben im Rohrofen mit verschiedenen Bandlaufgeschwindigkeiten und dazugehörigen  $J_c$ -Werten

Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse	Bandlaufgeschwindigkeit (m/h)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )
Ursprüngliches t-T-Profil	8	0,48
50 % Erhöhung	12	0,51
100 % Erhöhung	16	0,41

#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profil der Pyrolyse

Demnach zeigt auch die Strukturanalyse mittels XRD ähnliche Ergebnisse wie zuvor bei den Kurzproben. Bei der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen hat sich trotz der um 50 % und 100 % erhöhten Bandlaufgeschwindigkeit nichts an der Phasenbildung verändert, dennoch besitzen auch wieder alle drei Proben bei ca. 47,5° den YBCO-(200)-Reflex (Abbildung 4-16a). Dementsprechend zeigt auch die REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe mit 12 m/h neben den körnig aussehenden Bereichen mit *c*-Achsen-orientiertem Wachstum auch großflächige Bereiche mit *a/b*-Achsen-Wachstum (Abbildung 4-16b).

a)



b)

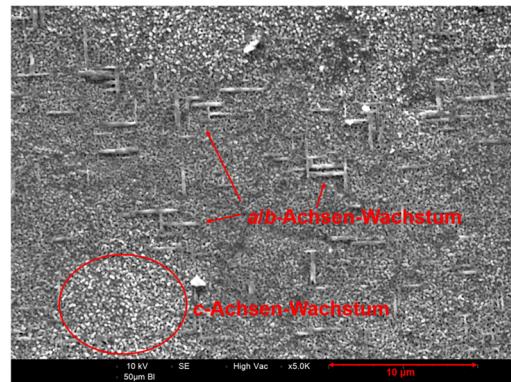


Abbildung 4-16: a) Vergleich der XRD-Analyse nach der Kristallisation für die im Rohrofen mit verschiedenen Bandlaufgeschwindigkeiten pyrolysierten RABiTS-Bandproben. Auch in diesem Fall sind keine merklichen Unterschiede in der Phasenbildung erkennbar. Aber auch hier besitzen wieder alle drei Proben bei ca. 47,5° den YBCO (200)-Reflex (rot). b) Dementsprechend zeigt auch die REM-Aufnahme der Oberfläche (Probe 12 m/h) großflächiges *a/b*-Achsenwachstum (Vergrößerung 5000-fach).

Die REM-Aufnahme des Probenquerschnitts in Abbildung 4-17 zeigt eine homogene Schicht ohne größere Poren oder Abplatzungen von der Pufferschicht. Auch die ermittelte Schichtdicke für die (Ba,Y)(O,F)-Matrix entspricht mit ca. 1 μm der über die Pumpendrehzahl eingestellten Zieldicke.

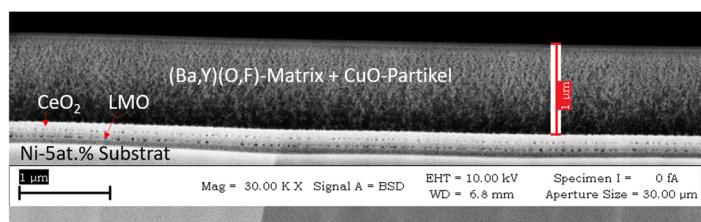


Abbildung 4-17: REM-Aufnahme des Probenquerschnitts nach der Pyrolyse der YBCO-Lösung auf RABiTS-Substrat bei 12 m/h. Die Schicht ist homogen, ohne größere Poren oder Abplatzungen von der Pufferschicht und ca. 1 μm dick (Vergrößerung 30000-fach).

Folglich wird der Grund für das unerwünschte *a/b*-Achsenwachstum während der Kristallisation beim verwendeten RABiTS-Substrat vermutet. Eine genauere Untersuchung zeigt eine schlechte Texturgüte für die *out-of-plane*-Orientierung der CeO<sub>2</sub>-Pufferschicht, die auch über die einzelnen Substratchargen schwankt. Dadurch sind mit diesen Substraten keine scharfen Texturen für das epitaktische Wachstum bei der Kristallisation realisierbar. Deshalb erfolgt für die Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse ein Wechsel zu IBAD-Substraten. Zudem wird aus den bereits in Kapitel 3 genannten Gründen auch die ErBCO-Lösung genutzt. Für die kann die gleiche Pumpendrehzahl verwendet werden und mit der bei der Kristallisation folgenden Reduzierung der Schichtdicke um ca. 50 % (vgl. Abbildung 2-12) sollte sich auch die gewünschte ErBCO-Schichtdicke von ca. 500 nm ergeben. Die theoretische Schichtdicke nach der Kristallisation wird unter der Annahme einer idealen Kristallstruktur mittels der über die Lösung aufgetragenen Stoffmenge berechnet. Die tatsächliche Schicht kann stellenweise aufgrund vorhandener Poren auch größere Dicken besitzen. Auch können die bei der TG-DTA-Analyse der YBCO-Lösung auf RABiTS-Substraten gewonnenen Erkenntnisse auf die ErBCO-Lösung auf IBAD-Substraten übertragen werden. Einseitig findet während der Pyrolyse nur eine Umsetzung der Präkursorenlösung zur amorphen Matrix statt,

#### 4.4 Optimierung des Zeit-Temperatur-Profs der Pyrolyse

wobei die unterschiedliche Texturgüte der beiden Substrate nicht essentiell ist. Andererseits ist davon auszugehen, dass sich die Vorgänge während der Pyrolyse und somit die Ergebnisse der thermischen Analyse zwischen der YBCO- und ErBCO-Lösung aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der beiden *RE*-Elemente vergleichen lassen.

Die Überprüfung dieser Annahme erfolgt mit der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 8 m/h und 12 m/h für IBAD-Bandproben mit  $\text{CeO}_2$  als *top-layer*. Auch hierbei ergibt die Untersuchung mehrerer Kurzproben aus beiden pyrolysierten Bändern mittels Elementaranalyse für Kohlenstoff keine Rückstände im Film. Für beide Proben werden nach der Kristallisation und Oxidation Schichtdicken von ca. 400 – 550 nm ermittelt. Abbildung 4-18 zeigt die REM-Aufnahme des Probenquerschnitts für 12 m/h.

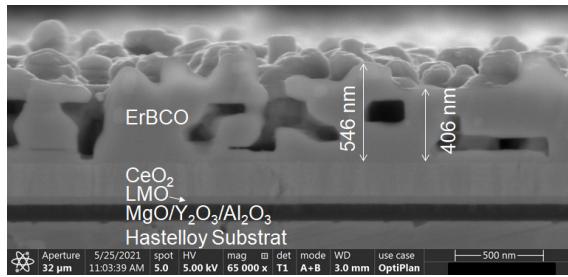
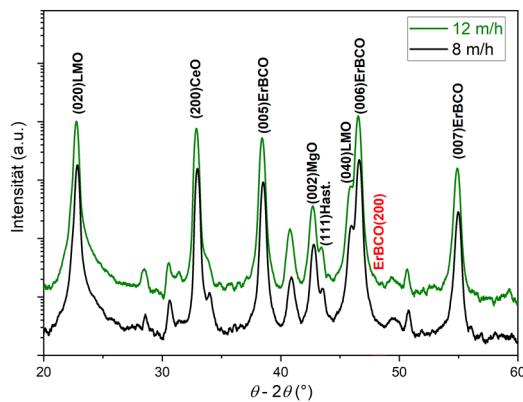


Abbildung 4-18: REM-Aufnahme des Probenquerschnitts (12 m/h) nach Kristallisation und Oxidation der ErBCO-Lösung auf IBAD-  $\text{CeO}_2$ -Substrat. Die ErBCO-Schichtdicke liegt im Bereich von 400 – 550 nm und zeigt keine Abplatzungen (Vergrößerung 65000-fach).

Es fällt in Abbildung 4-19a direkt auf, dass beide Bandlaufgeschwindigkeiten ähnliche Ergebnisse besitzen und diesmal kein ErBCO-(200)-Reflex (rot) zu sehen ist. Dementsprechend zeigt auch die REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe mit 12 m/h kein *a/b*-Achsen-Wachstum (s. Abbildung 4-19b). Dies ist auf die deutliche bessere Texturgüte der IBAD- $\text{CeO}_2$ -Schicht zurückzuführen.

a)



b)

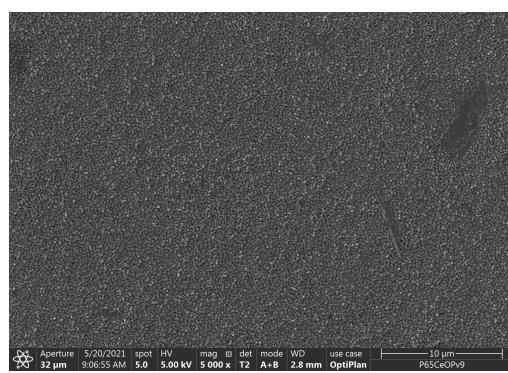


Abbildung 4-19: a) Vergleich der XRD-Analyse nach der Kristallisation für die IBAD-Bandproben mit  $\text{CeO}_2$ -*top-layer* und ErBCO-Lösung, die im Rohrofen bei 8 m/h und 12 m/h pyrolysiert wurden. Es ist kein ErBCO (200)-Reflex (rot) erkennbar. Im Unterschied zu YBCO (vgl. Abbildung 4-16a) wird bei ErBCO der charakteristische (003)-Reflex vom LMO (020)-Reflex des Puffers verdeckt und der charakteristische ErBCO (004)-Reflex erscheint nicht. b) Die REM-Aufnahme der Oberfläche (12 m/h) zeigt nur das für *c*-Achsen- Wachstum typisch körnige Aussehen und kein *a/b*-Achsenwachstum (Vergrößerung 5000-fach).

Der induktiv gemessene  $J_c$ -Wert beträgt für beide Proben ca. 1,8 MA/cm<sup>2</sup>. Es ist dabei zu beachten, dass bei der induktiven Bestimmung von  $J_c$  durch die lokal begrenzte Messung noch keine Stromdichte durch die gesamte Schicht garantiert ist, weshalb für die Probe mit 12 m/h zusätzlich eine resistive Bestimmung von  $J_c$  bei 77 K im externen Magnetfeld erfolgt (s. Abbildung 4-20). Der Wert für  $J_{c,\text{res}}(77\text{K})$  ohne externes Magnetfeld ( $B = 0$  T) beträgt ca. 1,5 MA/cm<sup>2</sup> und demonstriert die erfolgreiche Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse. Der Bandleiter entspricht den Anforderungen für den Einsatz in energietechnischen Anwendungen ( $J_c(77\text{ K}, 0\text{ T}) > 1\text{ MA/cm}^2$  (vgl. [127]). Mit der erhöhten Bandlaufgeschwindigkeit lässt sich die Verweilzeit der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse bei

gleichbleibender resistiver Stromdichte von 45 min auf 30 min reduzieren und damit die Produktionsrate um 50 % erhöhen.

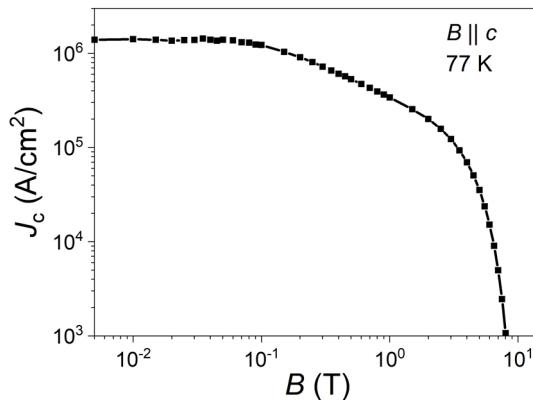


Abbildung 4-20: Resistive  $J_c(B)$ -Messung bei 77 K für die Bandprobe bei 12 m/h. Ohne externes Magnetfeld beträgt  $J_{c,res} = 1,5 \text{ MA/cm}^2$  und demonstriert damit die die erfolgreiche Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse und Eignung für den Einsatz in energietechnischen Anwendungen.

## 4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation

Bei der Untersuchung mittels DSD sind für die zu optimierende Zielgröße  $J_c$ , die induktiv bestimmte Stromdichte bei 77 K ohne externes Magnetfeld, mit dem verwendeten Versuchsplan (vgl. Tabelle 3-5) bei mindestens 9 von 14 Versuchen  $J_c$ -Werte  $> 0$  für eine Auswertung erforderlich. Das ist mit den Startwerten der Prozessparameter für nicht der Fall, keine Probe weist einen  $J_c$ -Wert  $> 0$  auf. Diese Problematik ist mit den wenigen Erfahrungswerten für die optimalen Prozessparameter bei der Kristallisation im unteratmosphärischen Druckbereich begründet. Das für diese erste Untersuchung gewählte Prozessfenster liegt zu weit außerhalb dieser optimalen Bereiche. Deshalb werden zunächst in einer DSD(A)-Versuchsreihe als zu optimierende Zielgrößen die Rockingkurve (RK) des ErBCO (005)-Reflexes und die induktiv gemessene kritische Sprungtemperatur  $T_{c,ind}$ , im Folgenden als  $T_c$  bezeichnet, untersucht. Diese Ergebnisse werden mit weiteren XRD-Analysen und REM-Aufnahmen verglichen und als Kriterium für die strukturelle und morphologische Filmqualität in Bezug auf das epitaktische Wachstum der Schichten genutzt. Durch die Auswertung mittels der Software *JMP™* sollen die für die beiden Zielgrößen signifikanten Faktoren ermittelt und optimiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich bei ihrer Optimierung auch die für  $J_c$  verantwortlichen Eigenschaften verbessern (vgl. 3.5.4.3). Dadurch soll es möglich sein, in einer zweiten DSD(B)-Versuchsreihe das Prozessfenster durch Anpassung der Prozessparameter im Hinblick auf messbare  $J_c$ -Werte zu optimieren.

### 4.5.1 Ergebnisse und Diskussion der DSD(A)-Versuchsreihe

In Abbildung 4-21 sind die RK (a) und  $T_c$ -Messungen (b) für die jeweils 14 Proben vom vorderen (v) sowie hinteren (h) Teil des Bandes im Temperaturbereich von 60 – 90 K dargestellt (vgl. Abbildung 3-18b). Zur besseren Übersicht ist der Linientyp abhängig von der gewählten Kristallisationstemperatur dargestellt und relevante sowie im Weiteren noch genauer untersuchte Proben sind beschriftet.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass die v- u. h-Probe desselben Probenpaares ähnliche Resultate hervorbringen, da es sich jeweils um ca. 2 cm lange Kurzproben aus dem 2 m langen Probenband handelt, die im gleichen Prozess kristallisiert und oxidiert wurden. Offensichtlich liegt aber bei der Pyrolyse eine Inhomogenität innerhalb des Bandes vor, die im hinteren Teil stärker ausgeprägt zu sein scheint. Dabei überrascht insbesondere die Tatsache, dass die v-Proben fast durchweg die besseren Werte aufzeigen als die h-Proben. Besonders auffällig ist das bei den RK-Messungen, bei denen die unterschiedliche Skalierung der y-Achse zu beachten ist. Sollte die Pyrolyse

#### 4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation

bei Gas-Gleichstrom im Rohrofen (vgl. Kap. 3.5.3.3) unvollständig sein, wäre zu erwarten, dass dies bei den v-Proben stärker ausgeprägt ist, da sie den bei der Pyrolyse des hinteren Bandteils entstehenden Gasen ausgesetzt sind. Dahingegen stehen die h-Proben bei der Pyrolyse stets im Kontakt mit frischem Prozessgas und sollten weiter reagiert sein, weshalb bei ihnen die besseren Werte für die RK und  $T_c$  zu erwarten wären. Die Proben v13/h13 und v14/h14 sind dabei jeweils die beiden center runs (cr), bei denen alle Parameter auf ihre 0-Stufe gesetzt sind, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen (vgl. Tabelle 3-5). Dabei weichen ihre Werte sowohl bei den v-Proben als auch bei den h-Proben voneinander ab, was bei den  $T_c$ -Messungen der h-Proben am deutlichsten ausgeprägt ist (s. Tabelle 4-9). Dies bestätigt die Annahme, dass die Pyrolyse Inhomogenitäten innerhalb des Bandes verursacht, die im hinteren Teil des Bandes stärker ausgeprägt sind. Die unterschiedlichen Werte zwischen der jeweiligen v- und h-Probe sind daher kein Problem der Reproduzierbarkeit bei der Kristallisation der Proben und ihrer Charakterisierung. Auch verteilen sich sowohl die v- als auch h-Proben bei der Messung der RK und von  $T_c$  jeweils in Bereiche mit guten bzw. schlechten Werten. Dabei erfolgt die Kristallisation für die Proben im guten Bereich stets bei der niedrigen und für die im schlechten Bereich stets bei der hohen Stufe der Kristallisationstemperatur.

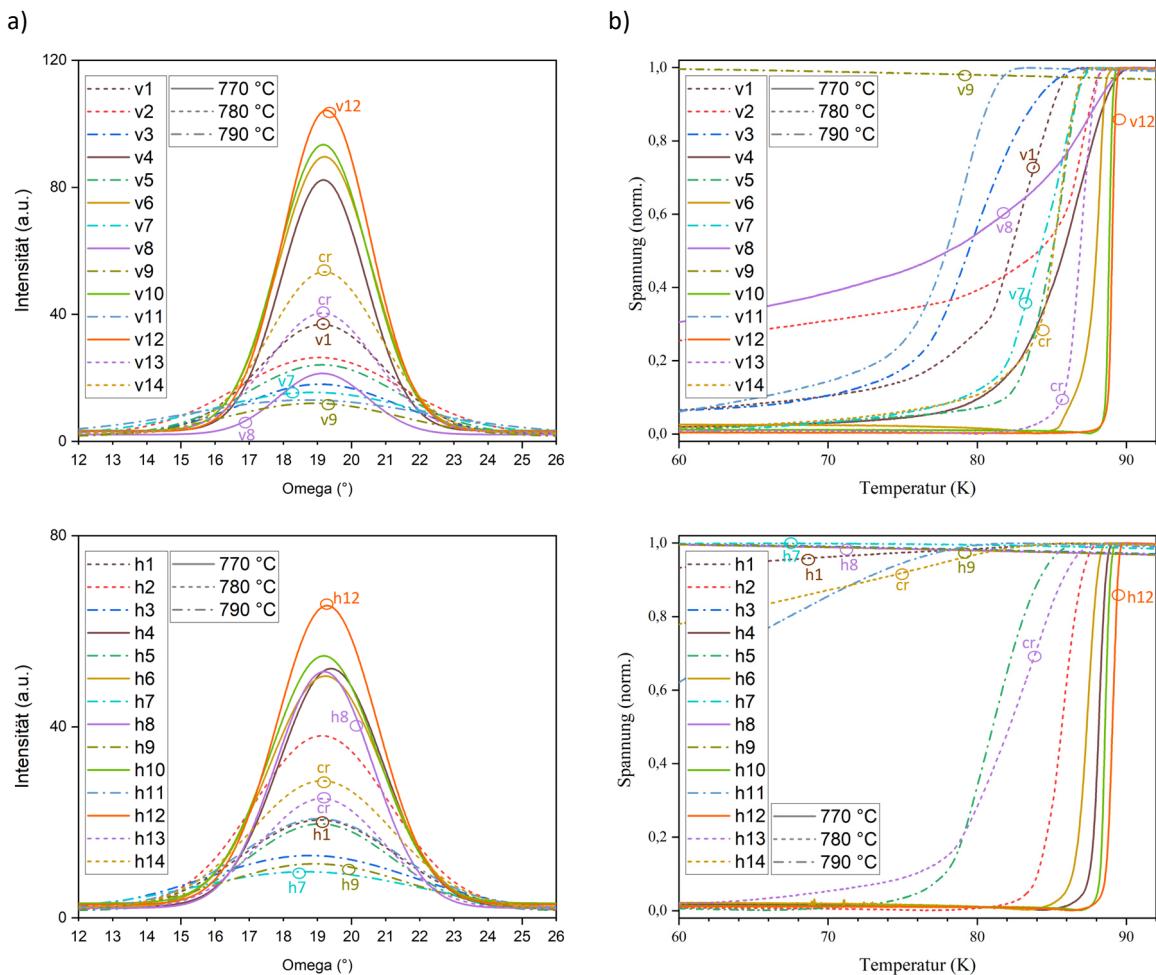


Abbildung 4-21: Ergebnisse für a) die RK und b)  $T_c$  der vorderen (v) Proben und hinteren (h) Proben mit von der Kristallisationstemperatur abhängigem Linientyp. Nach der Pyrolyse einer ca. 2 m langen Bandprobe im Gas-Gleichstrom werden jeweils eine Kurzprobe aus dem vorderen und hinteren Teil des Bandes gleichzeitig als Probenpaar (z.B. v1/h1) im Laborofen kristallisiert und oxidiert, wobei die v-Proben fast durchweg die besseren Werte besitzen. Bei den center runs (cr) v13/h13 und v14/h14 sind zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit alle Parameter auf ihre 0-Stufe gesetzt. Auffällig ist bei ihnen der größere Unterschied zwischen den Werten der h-Proben im Vergleich zu den v-Proben. Folglich liegt innerhalb des Bandes eine Inhomogenität bei der Pyrolyse vor. Insgesamt besitzen die v-Proben, für die die niedrigste Stufe der Kristallisationstemperatur gewählt wurde, bei beiden Messungen fast ausnahmslos die besseren Werte. Die schlechtesten Proben korrelieren stets mit der höchsten Stufe der Kristallisationstemperatur. Für die weitere Betrachtung als wichtig erachtete Probenpaare sind gekennzeichnet (v1/h1, v7/h7, v8/h8, v9/h9, v12/h12).

Für die folgende Diskussion der RK und  $T_c$ -Messungen stellen sich einige Probenpaare als besonders interessant heraus:

- v1/h1: größter Unterschied zwischen  $T_{c,50}$ -Werten
- v8/h8: h-Probe bei  $T_{Kris} = 770$  °C nicht supraleitend trotz vergleichsweise hoher Intensität für RK
- v9/h9: beide Proben sowohl nicht supraleitend als auch sehr flache RK
- v12/h12: höchste Werte für  $T_{c,50}$  sowie größte Intensität der RK
- v14/h14 (cr): großer Unterschied sowohl zwischen  $T_{c,50}$ -Werten als auch bei RK

Diese sollen zunächst mittels  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung und REM-Aufnahmen genauer untersucht werden, um ihre strukturellen und morphologischen Eigenschaften zu analysieren. Damit lassen sich dann die daraus resultierenden physikalischen, d. h. supraleitenden, Eigenschaften erklären und somit die Ergebnisse der RK und für  $T_c$  besser erklären. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 4-9 ihre Prozessparameter und Werte für  $A_{RK,norm}$  sowie  $T_{c,norm}$  zusammengefasst.

Tabelle 4-9: Für strukturelle Untersuchungen ausgewählte Probenpaare der DSD(A)-Versuchsreihe mit Prozessparametern sowie Werten für  $A_{RK,norm}$  und  $T_{c,norm}$

Probenpaar	$T_{Kris}$	$p_{O_2}$	$p_{tot}$	$\tau_{Kris}$	$\dot{V}_{N_2}$	$\dot{m}_{H_2O}$	$A_{RK,norm}$ (-)		$T_{c,norm}$ (K)	
	(°C)	(mbar)	(mbar)	(min)	(l/min)	(g/h)	v	h	v	h
1	780	0,3	750	75	4	4,5	41,3	22,2	72	29,3
8	770	0,15	750	60	4	1,5	26,7	58,3	47,3	---
9	790	0,3	750	45	3	1,5	14,5	13,3	---	---
12	770	0,3	250	45	4	3	117,6	73,9	88,6	88,2
13 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	46,8	28,3	85,1	73,3
14 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	60	31,6	78,6	31,5

#### 4.5.1.1 $\theta$ -2 $\theta$ -Messung

Abbildung 4-22 zeigt für die Probenpaare v1/h1, v8/h8, v9/h9 und v12/h12 die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen der vorderen (a) und hinteren Proben (b) im Winkelbereich von 20° – 60°, der alle wichtigen Reflexe beinhaltet (s. Tabelle 4-10). Zur besseren Vergleichbarkeit erfolgt eine Normierung auf den  $CeO_2$  (200)-Reflex, der mit seiner höchsten Intensität als über die Bandlänge konstant angenommen wird. Um auch schwächere Reflexe sichtbar zu machen, wird die Intensität als ihre normierte Kubikwurzel abgebildet:

$$I_{norm} = \sqrt[3]{\frac{I}{I_{(200)CeO}}}$$
4.16

Tabelle 4-10: Übersicht der wichtigsten Reflexe bei der  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung von ErBCO-Schichten auf  $CeO_2$ - und LMO-Puffer

ErBCO		BaF <sub>2</sub>		BaCeO <sub>3</sub>		NiO		CeO <sub>2</sub>		LMO	
<i>hkl</i>	2 $\theta$	<i>hkl</i>	2 $\theta$	<i>hkl</i>	2 $\theta$	<i>hkl</i>	2 $\theta$	<i>hkl</i>	2 $\theta$	<i>hkl</i>	2 $\theta$
005	38,55	111	25,08	121	28,73	111	45,54	200	32,9	040	46,01
200	47,71				200	53,09	400	69,15			

Ausgenommen v8 ist in allen Fällen für die v-Probe eine etwas höhere Intensität des charakteristischen (005)-Reflexes von ErBCO zu erkennen. Insgesamt zeigen v12/h12 die höchsten und v9/h9 die niedrigsten Intensitäten, was eine mögliche Erklärung sowohl für die höchsten Werte bei der RK und für  $T_c$  von v12/h12 als auch das Nichtvorhandensein der supraleitenden Phase bei v9/h9 ist. Interessant ist auch bei v8 und v9 das Vorhandensein eines Reflexes bei ca. 25°, der auf BaF<sub>2</sub> (111) hinweist und somit eine unvollständige Reaktion der pyrolysierten Schicht bei der Kristallisation bedeutet. Gründe für den BaF<sub>2</sub>-Rückstand in beiden Proben können sowohl der mit 750 mbar hohe Gesamtdruck als auch der mit 1,5 g/h niedrige Massestrom an Wasser sein. Beide Einflüsse gehen

mit einer reduzierten Reaktionskinetik einher. Denn nach Kap. 2.6.2 ist die Wachstumsrate einerseits umgekehrt proportional zum Gesamtdruck und andererseits proportional zu  $\sqrt{p_{H2O}}$ . Bei den entsprechenden h-Proben sind keine Rückstände von  $BaF_2$  festzustellen. Es bestätigt sich die Vermutung aus Kap. 3.5.4.1, wonach bei der Pyrolyse von Bandproben, die kürzer als eine Ofenlänge sind, im Gas-Gleichstrom eine Inhomogenität im Band auftritt, wie sie im Fall der DSD(A)-Versuchsreihe zu beobachten ist. Zunächst ungeklärt bleibt dabei aber die Tatsache, dass die h-Proben, die bei der Pyrolyse stets im Kontakt mit frischem Prozessgas stehen, nach der Kristallisation keine nachweisbaren  $BaF_2$ -Rückstände zeigen. Das legt die Vermutung nahe, dass die Reaktion weiter fortgeschritten sein müsste. Dennoch zeigen diese Proben durchweg deutlich weniger c-Achsen-orientiertes Wachstum, allerdings auch keine zusätzlichen Reflexe als Hinweise auf unerwünschte Sekundärphasen. Aufällig ist auch bei vielen Proben das Vorhandensein einer  $BaCeO_3$ -Phase, zu erkennen am Reflex von  $BaCeO_3$  (121) bei ca. 28°. Bei v8 und v9/h9 ist der Reflex am deutlichsten ausgeprägt. Der Grund dafür kann der niedrige Sauerstoffpartialdruck von 0,15 mbar bei v8 bzw. die hohe Kristallisationstemperatur von 790 °C bei v9/h9 sein, da beides die unerwünschte Bildung von  $BaCeO_3$  steigert [11]. Da sich  $BaCeO_3$  aber erst nach der Kristallisation von ErBCO als Zwischenschicht zum Puffer ausbildet, sollte es keinen Einfluss auf  $T_c$  haben, reduziert aber den Querschnitt für die Stromdichte [77] (vgl. Kap. 2.6.3.3). Dennoch lassen sich aus den  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen weder die großen Unterschiede von  $T_{c,50}$  bei v1/h1 noch die nicht vorhandene supraleitende Phase bei h8 erklären. Deshalb sind weitere Untersuchungen zur Morphologie nötig, auch um zu klären, warum die h-Proben bis auf eine Ausnahme durchweg schlechtere  $T_{c,50}$ -Werte aufweisen.

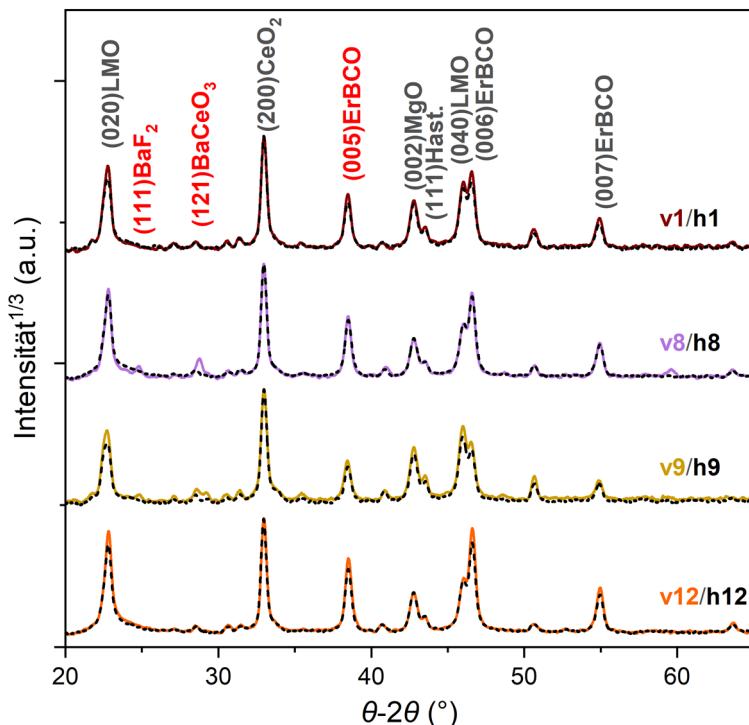


Abbildung 4-22: Vergleich der  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen ausgewählter Probenpaare für die jeweilige vordere (farbig) und hintere (schwarz) Probe. Der Rückstand von  $BaF_2$  (111) bei v8 und v9 (s. Reflexe bei ca. 25°) deutet auf eine unvollständige Kristallisation der pyrolysierten Schicht hin. Mit 750 mbar und 1,5 g/h wurden jeweils der höchste Gesamtdruck bzw. niedrigste Massestrom an Wasser verwendet, was die Reaktionskinetik reduziert. Die h-Proben zeigen keine nachweisbaren  $BaF_2$ -Rückstände, bei ihnen ist die Kristallisation weiter fortgeschritten. Dennoch findet bei ihnen deutlich weniger c-Achsen-orientiertes Wachstum statt (vgl. Abbildung 4-21a) und trotzdem sind keine zusätzlichen Reflexe für fehlorientiertes ErBCO-Wachstum oder unerwünschte Sekundärphasen erkennbar.

#### 4.5.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie sollen die Beobachtungen aus der RK,  $T_c$  sowie den  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen genauer untersucht werden. Abbildung 4-23 zeigt jeweils den Querschnitt und die Draufsicht der bei der RK- und  $T_c$ -Messung schlechtesten und besten Probe v9 (a) bzw. v12 (b). Die Aufnahmen der Querschnitte liefern wichtige

#### 4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation

Gründe für das physikalische Verhalten der Proben. Bei v9 ist eine deutliche Abplatzung der untersten Pufferschicht ( $\text{MgO}$ ) vom Hastelloy-Substrat erkennbar. Untersuchungen mittels Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX) haben an der Stelle  $\text{NiO}$  identifiziert, was auf eine Oxidation des im Substratband vorkommenden Nickels hinweist und sehr wahrscheinlich der Grund für die Delaminierung ist. Dies zeigt sich auch bei allen anderen Proben, die bei der höchsten Temperatur von  $790^\circ\text{C}$  kristallisiert wurden, und erklärt ihre fast ausnahmslos schlechteren Ergebnisse. Der  $\text{CeO}_2$ -Puffer scheint bei solch hohen Kristallisationstemperaturen nicht mehr als Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff geeignet zu sein. Die Ausbildung einer  $\text{NiO}$ -Schicht erfolgt an der Grenzfläche und stört das epitaktische Wachstum, da es zur genannten Abplatzung der Pufferschicht kommt [56], was an der darüber liegenden  $\text{ErBCO}$ -Schicht gut sichtbar ist. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass die Güte der RK-Messung und damit die *out-of-plane* Orientierung in Abbildung 4-21 entgegen der Annahme mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. Kap. 2.6.3.3). Die Porosität von v9 ist bei v12 noch deutlich stärker ausgeprägt, was der Grund für die nicht vorhandene Stromdichte trotz ihres guten  $T_c$ -Wertes ist. Die hohe Porosität wirkt sich auch auf die Schichtdicke aus, die gegenüber dem theoretischen Wert von ca. 500 nm für eine ideal gewachsene Schicht 895 nm bei v12 beträgt (vgl. Schichtdickenberechnung Tabelle 7-2). In den Draufsichten ist in beiden Fällen größtenteils nur das typisch körnig aussehende  $c$ -Achsen-orientierte Wachstum zu erkennen. Dabei zeigt v12 ein dichteres und sehr homogenes Wachstum mit weniger Fehlorientierungen als v9. Der Grund dafür kann das durch  $\text{NiO}$  gestörte epitaktische Wachstum sein.

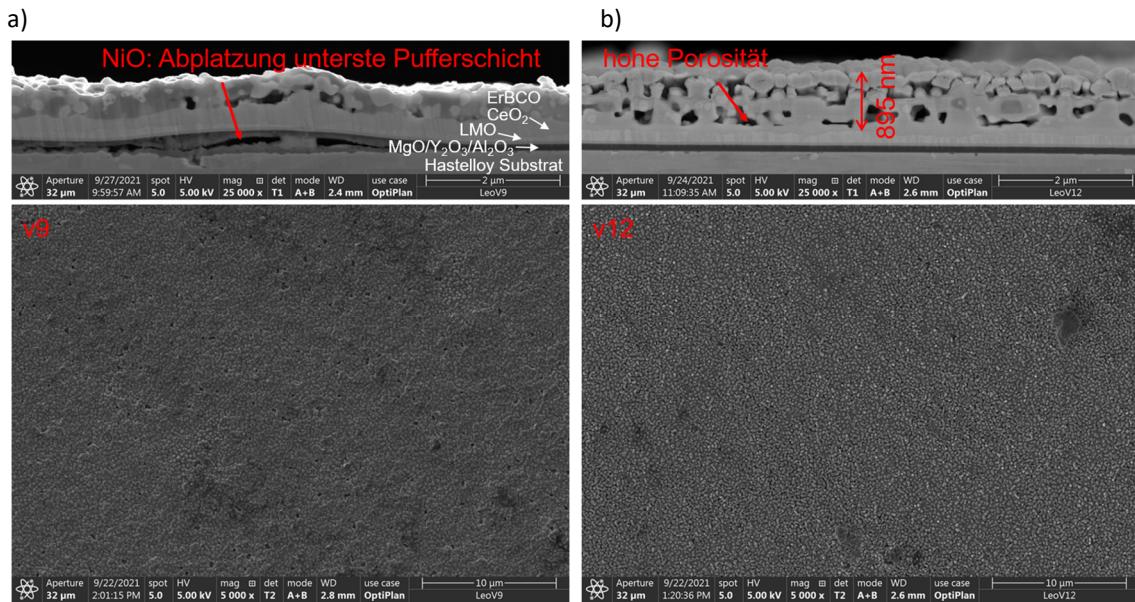


Abbildung 4-23: REM-Aufnahmen der bei der RK und  $T_c$ -Messung a) schlechtesten Probe v9 und b) besten Probe v12 im Querschnitt (oben) und in der Draufsicht (unten). In den Querschnitten ist bei beiden Proben Porosität erkennbar, die bei v12 deutlich größer ist. Folglich sind die Schichtdicken auch weitaus größer als die theoretischen 500 nm. Bei v9 sind deutliche Abplatzungen der untersten Pufferschicht vom Substrat erkennbar. Mittels EDX wird dort  $\text{NiO}$  identifiziert. Bei der hohen Kristallisationstemperatur von  $790^\circ\text{C}$  wirkt der  $\text{CeO}_2$ -Puffer nicht mehr als Diffusionsbarriere gegen Sauerstoff. An der Grenzfläche kommt es zur Oxidation des im Substratband vorkommenden Nickels und folglich zur Ausbildung von  $\text{NiO}$ , das das epitaktische Wachstum stört. Bei den Draufsichten zeigt v12 ein dichteres und größtenteils mit dem für  $c$ -Achsen-Orientierung typisch körnig aussehenden Wachstum. Bei v9 kann das aufgrund von  $\text{NiO}$  gestörte epitaktische Wachstum zu weniger dichtem Wachstum mit  $c$ -Achsen-Orientierung führen.

Für die Untersuchung der Inhomogenität zwischen dem vorderen und hinteren Teil des Bandes eignet sich das Probenpaar v14/h14, einer der beiden center runs. Seine jeweilige v- und h-Probe besitzen sowohl bei der RK als auch bei  $T_c$  sehr unterschiedliche Werte. Zudem ist der Unterschied zum center run v13/h13 für die h-Proben deutlich größer. Ihre REM-Draufsichten sind in Abbildung 4-24 dargestellt. Dabei zeigt v14, die pyrolysierte Front, ein etwas dichteres Wachstum, wohingegen bei h14 Stellen mit weniger dichtem Wachstum an dunklen Flecken erkennbar sind.

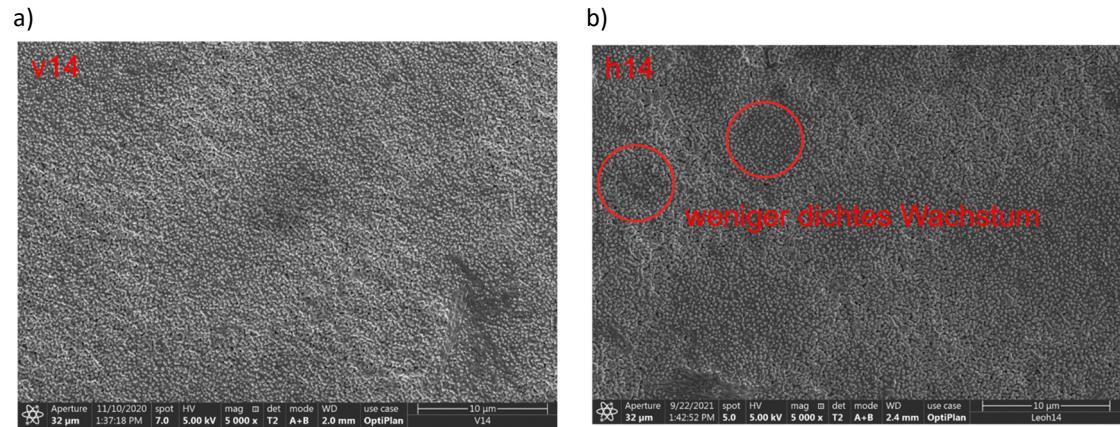


Abbildung 4-24: REM-Aufnahmen in Draufsicht der beiden Proben a) v14 und b) h14. Dabei zeigt v14, die pyrolysierte Front, ein dichteres Wachstum. Das weniger dichte Wachstum bei h14 ist an den dunklen Flecken erkennbar.

#### 4.5.1.3 Rockingkurve und induktive $T_c$ -Messung

Bei den Ergebnissen für die RK und für  $T_c$  fallen viele gemeinsame Trends auf. Es zeigt sich, dass die vorderen Proben fast durchweg die besseren Werte für die RK hinsichtlich hoher Intensität und kleiner FWHM sowie für  $T_c$  besitzen. Ausnahmen bei der RK sind v2 und v8. Für  $T_c$  sind die Ausnahmen einerseits ebenso v2 und andererseits v4. Diese weisen auch zusätzlich sehr unterschiedliche  $\Delta T_c$ -Werte zwischen ihrer jeweiligen v- und h-Probe auf. Den größten Unterschied in den  $\Delta T_c$ -Werten haben jedoch die Proben v1/h1. Bei den Probenpaaren v3/h3, v7/h7 und v8/h8 konnte zudem bei den h-Proben im gemessenen Temperaturbereich gar kein  $T_c$ -Sprung festgestellt werden. Von den v-Proben zeigen v2 und v8 schon zu Beginn der Messung ein erhöhtes Spannungssignal  $U_{ind,0} > 0$ , was auf das Vorhandensein relativ hoher Anteile nicht supraleitender Sekundärphasen hindeutet, der Film also nicht durchgängig supraleitend ist.

Wie bereits erwähnt, verteilen sich sowohl die vorderen als auch hinteren Proben bei der Messung der RK und für  $T_c$  in zwei Bereiche mit guten bzw. schlechten Werten. Ein besserer Bereich mit hohen Intensitäten, also großen Flächen und zusätzlich kleiner  $FWHM_{RK}$  bzw. hohen  $T_c$ -Werten und ein schlechterer Bereich mit niedrigen Intensitäten und demzufolge kleinen Flächen sowie großer  $FWHM_{RK}$  bzw. niedrigen  $T_c$ -Werten. Des Weiteren zeigt sich für die RK und  $T_c$  ein allgemeiner Trend hinsichtlich  $T_{Kris}$  (vgl. differenzierter Linientyp für  $T_{Kris}$  in Abbildung 4-21) und zusätzlich auch ein Einfluss des Gesamtdrucks. Die RK der Proben, die bei der niedrigen Kristallisationstemperatur von 770 °C (durchgezogene Linie) abgeschieden wurden, zeigen die höchsten Intensitäten und es gilt die Reihenfolge v12 > v10 > v6 > v4 sowie h12 > h10 > h4 > h6. Die jeweils besten Probenpaare v12/h12 und v10/h10 wurden bei der niedrigen Stufe für den Gesamtdruck von 250 mbar kristallisiert, wohingegen für die Probenpaare v6/h6 bzw. v4/h4 die mittlere bzw. hohe Stufe gewählt wurde. Für die Proben mit den höchsten  $T_{c,50}$ -Werten gilt v12 > v10 > v6 > v13 sowie h12 > h10 > h4 > h6 > h2, sie liegen jeweils im besseren Bereich. Die jeweils besten Probenpaare v12/h12 und v10/h10, die auch die niedrigsten Werte für  $\Delta T_c$  aufweisen, sowie v6/h6 wurden ebenfalls bei der niedrigen Temperatur von 770 °C und auch der niedrigen bzw. mittleren (v6/h6) Stufe für den Gesamtdruck von 250 mbar bzw. 500 mbar kristallisiert. Eine Ausnahme bildet dabei das Probenpaar v8/h8. Zum einen weist die v-Probe trotz einer Kristallisationstemperatur von 770 °C nur sehr niedrige Werte für die Intensität der RK und für  $T_c$  auf. Zum anderen besitzt die h-Probe eine höhere Intensität für die RK und liegt damit sogar im besseren Bereich, obwohl sie gar keinen  $T_c$ -Sprung aufweist.

Bei der RK am ErBCO (005)-Reflex besitzen ausnahmslos alle Proben mit den beiden höheren Kristallisationstemperaturen von 780 °C und 790 °C sehr niedrige Intensitäten, was auf wenig c-Achsen-orientiertes ErBCO-Wachstum oder gebildete Fremdphasen hindeutet. Allgemein sinkt die Übersättigung mit steigender Temperatur und damit dominiert das c-Achsen-Wachstum (vgl. Kap. 2.6.3.3). Auch gibt es im  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan keine Hinweise auf fehlorientiertes ErBCO-Wachstum oder unerwünschte Sekundärphasen. Deshalb müsste die genannte Abplatzung der Pufferschicht aufgrund der Ausbildung einer NiO-Schicht für das gestörte epitaktische Wachstum verantwortlich sein (vgl. Kap. 4.5.1.2). Diese Proben besitzen auch größtenteils schlechte  $T_c$ -Werte. Das zeigt, dass im

Fall wenig gebildeter ErBCO-Phase, diese auch zusätzlich eine schlechte *out-of-plane*-Orientierung, d. h. große FWHM, besitzt. Ausnahmen sind h2 und v13, deren RK sich trotz ihrer relativ guten  $T_c$ -Werte auch im schlechten Bereich befinden. Bei ihnen hat vermutlich hauptsächlich fehlorientiertes ErBCO-Wachstum stattgefunden. Fast alle Proben, die keinen supraleitenden  $T_c$ -Sprung oder aber einen sehr breiten Übergang für  $\Delta T_c$  aufweisen, wurden bei der mittleren bzw. hohen Temperatur von 780 °C bzw. 790 °C kristallisiert. Sie befinden sich im Bereich mittelmäßiger bzw. schlechter Proben. Die Ausnahmen sind hierbei ebenfalls h2 und v13. Grund für ein breites  $\Delta T_c$  sind z.B. Körner oder Domänen mit unterschiedlichen  $T_c$ -Werten, d.h. es liegen Anzeichen für Inhomogenitäten in der supraleitenden Phase vor, wie z.B. chemische Variationen in der Stöchiometrie. Davon sind v9 und h9, die bei der hohen Temperatur und dem hohen Druck kristallisiert wurden, das einzige nicht supraleitende Probenpaar. Auch in diesen Fällen scheint nur eine geringe Kristallisation von ErBCO-Phase stattgefunden zu haben.

Die wichtigsten Ergebnisse der RK und von  $T_c$  lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- v-Proben haben fast durchweg höhere Intensitäten bei der RK, ausgenommen v2 und v8 und bessere  $T_{c,50}$ -Werte, ausgenommen v2 und v4
- höchste Intensitäten der RK bei  $T_{Kris} = 770$  °C, ausgenommen v8/h8 und höchste  $T_{c,50}$ -Werte bei  $T_{Kris} = 770$  °C (außer v4 und v8/h8) sowie  $p_{tot} = 250$  bzw. 500 mbar
- wenig c-Achsen-Wachstum mit deutlich größeren  $FWHM_{RK}$  bei  $T_{Kris} = 790$  °C und schlechte  $T_{c,50}$ -Werte bzw. nicht supraleitend bei  $T_{Kris} = 780/790$  °C, ausgenommen h2 und v13

Positiv ist, dass zehn v-Proben einen sichtbaren  $T_c$ -Sprung aufweisen. Aufgrund der genutzten minimalen Konfiguration des DSD-Versuchsplans müssen mindestens 9 Proben für die zu untersuchende Zielgröße Werte  $> 0$  aufweisen, um eine Auswertung mit JMP zu ermöglichen. Deshalb ist für die h-Proben eine Optimierung hinsichtlich  $T_c$  nicht durchführbar.

#### 4.5.2 Auswertung und Optimierung der DSD(A)-Versuchsreihe

Die erkannten Gemeinsamkeiten bei den Trends der beiden Messgrößen  $T_c$  und RK, über die die beiden zu optimierenden Zielgrößen  $T_{c,norm}$  und  $A_{RK,norm}$  definiert sind, zeigen, dass diese gut für die Optimierung der Kristallisation geeignet zu sein scheinen. Ziel der DSD-Analyse ist es, die signifikanten Prozessparameter und ihre Werte zur Optimierung der Zielgrößen zu ermitteln. Dazu wird für den nicht linearen Zusammenhang zwischen der zu optimierenden Zielgröße und den Prozessparametern anhand des minimalen *Bayesian-Information-Criterion* (BIC) ein lineares Regressionsmodell zweiter Ordnung für Haupt-, Wechselwirkungs- und quadratische Effekte (vgl. Gl. 2.25) ausgewählt. BIC ist ein Schätzer, um ein geeignetes Modell auszuwählen, das die vorhergesagten Werte gut erklären kann, ohne dabei eine Überanpassung vorzunehmen [116]. Das dadurch erhaltene Regressionsmodell wird mittels Residuendiagramm durch Auftragung der beobachteten Werte, d. h. der Messwerte, über ihre Vorhersage überprüft. Der  $R^2$ -Wert gibt dabei als Bestimmtheitsmaß die Güte der linearen Regression wieder und wird über die Abweichungsquadratsumme, d.h. die Summe der quadratischen Abweichungen der Messwerte von ihrem arithmetischen Mittelwert, berechnet. Anschließend werden die signifikanten Faktoren für  $A_{RK,norm}$  bzw.  $T_{c,norm}$  (vgl. Gl. 3.12 bzw. 3.11) anhand eines Wirkungsflächenmodells ermittelt. Der  $p$ -Wert, das Evidenzmaß der Nullhypothese, macht eine Aussage über die Signifikanz einzelner Parameter. Je niedriger der  $p$ -Wert ist, desto wichtiger ist der Faktor bzw. Effekt für den Prozess und gilt dann als signifikant, wenn  $p < 0,05$  ist [117]. Der  $p$ -Wert ist die Randwahrscheinlichkeit in der Standard-t-Verteilungskurve und wird durch Integrieren der Standard-t-Verteilungsfunktion von  $t$  bis unendlich berechnet [133]. In Tabelle 4-11 ist der Versuchsplan der Kristallisation mit allen Prozessparametern sowie den Zielgrößen  $A_{RK,norm}$  und  $T_{c,norm}$  der vorderen Proben dargestellt, da aufgrund ihrer deutlich besseren Ergebnisse nur für sie eine Optimierung erfolgt (s. Tabelle 7-3 für alle Werte der DSD(A)-Versuchsreihe im Anhang).

## 4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation

Tabelle 4-11: DSD(A)-Versuchsplan für die Kristallisation mit Ergebnissen für  $A_{RK,norm}$  und  $T_{c,norm}$  der vorderen Proben. Die grau hinterlegten Felder sind die 0-Stufen, Versuch 13 und 14 sind center runs (cr) zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

DSD(A)	$T_{Kris}$ (°C)	$p_{O_2}$ (mbar)	$p_{tot}$ (mbar)	$\tau_{Kris}$ (min)	$\dot{V}_{N_2}$ (l/min)	$\dot{m}_{H_2O}$ (g/h)	$A_{RK,norm}$ (-)	$T_{c,norm}$ (K)
v1	780	0,3	750	75	4	4,5	41,3	72
v2	780	0,15	250	45	2	1,5	28,2	52,1
v3	790	0,225	250	75	4	1,5	19,6	69,3
v4	770	0,225	750	45	2	4,5	94,9	78,5
v5	790	0,15	500	45	4	4,5	26,3	80,8
v6	770	0,3	500	75	2	1,5	101,4	86,2
v7	790	0,3	250	60	2	4,5	17,3	77,5
v8	770	0,15	750	60	4	1,5	26,7	47,3
v9	790	0,3	750	45	3	1,5	14,5	---
v10	770	0,15	250	75	3	4,5	106	88,4
v11	790	0,15	750	75	2	3	14,6	65,4
v12	770	0,3	250	45	4	3	117,6	88,6
v13 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	46,8	85,1
v14 (cr)	780	0,225	500	60	3	3	60	78,6

### 4.5.2.1 Lineares Regressionsmodell für $A_{RK,norm}$ und $T_{c,norm}$

#### $A_{RK,norm}$

Für  $A_{RK,norm}$  ist keine Vorhersageanalyse mit ausreichend hoher Güte möglich,  $R^2$  beträgt nur 68 %. Folglich kann auch kein lineares Regressionsmodell ermittelt werden. Es wird einzig die Kristallisationstemperatur als signifikanter Faktor erkannt und zur Maximierung von  $A_{RK,norm}$  der Wert von 770 °C vorgeschlagen.

#### $T_{c,norm}$

Es zeigt sich, dass auf Basis der  $T_{c,norm}$ -Messwerte mittels BIC ein lineares Regressionsmodell ermittelt werden kann, das in Gl. 4.17 dargestellt ist. Abgesehen vom Stickstoffvolumenstrom erweisen sich im untersuchten Parameterraum alle anderen Parameter als signifikante Faktoren. Hinzu kommen die Wechselwirkungen der Kristallisationstemperatur mit dem Sauerstoffpartialdruck sowie dem Massenstrom an Wasser. Erstere ist bereits aus der Literatur bekannt (vgl. Kap. 2.6.3.2). Der Sauerstoffpartialdruck tritt zusätzlich als quadratischer Effekt auf und somit als einziger signifikanter Faktor höherer Ordnung.

$$\begin{aligned}
 T_{c,norm} = & 81,77 + (-9,82) \cdot \left( \frac{T_{Kris} - 780}{10} \right) + (-0,94) \cdot \left( \frac{p_{O_2} - 225}{75} \right) + (-11,5) \cdot \left( \frac{p - 500}{250} \right) \\
 & + 8,14 \cdot \left( \frac{\tau_{Kris} - 60}{15} \right) + 14,34 \cdot \left( \frac{\dot{m}_{H_2O} - 3}{1,5} \right) \\
 & + (-11,40) \cdot \left( \frac{T_{Kris} - 780}{10} \right) \cdot \left( \frac{p_{O_2} - 225}{75} \right) \\
 & + 8,29 \cdot \left( \frac{T_{Kris} - 780}{10} \right) \cdot \left( \frac{\dot{m}_{H_2O} - 3}{1,5} \right) \\
 & + (-17,29) \cdot \left( \frac{p_{O_2} - 225}{75} \right)^2
 \end{aligned} \quad 4.17$$

Abbildung 4-25 zeigt das dazugehörige Residuendiagramm zur Überprüfung des linearen Regressionsmodells aus Gl. 4.17. Dieses ist als dicke rote Linie zusammen mit den beobachteten Messwerten (schwarze Punkte) über ihren vorhergesagten Werten dargestellt.  $R^2$  beträgt 99,5 %, sodass innerhalb des betrachteten Parameterraums

Vorhersagen für  $T_{c,\text{norm}}$  mit großer Wahrscheinlichkeit zutreffen sollten. Der rosafarbene Bereich bildet die mittlere absolute Abweichung der gemessenen Werte von den vorhergesagten Werten ab. Dieser verbreitet sich in Bereichen mit abnehmender Dichte an Messwerten, also außerhalb des Ergebnisreichs, d. h. die Wahrscheinlichkeit einer richtigen Vorhersage nimmt ab.

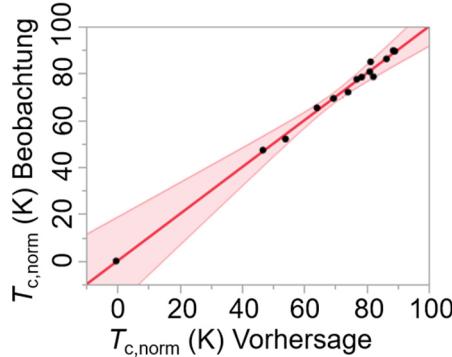


Abbildung 4-25: Residuendiagramm zur Überprüfung des linearen Regressionsmodells (dicke rote Linie) mit den beobachteten  $T_{c,\text{norm}}$ -Messwerten (schwarze Punkte) aufgetragen über den vorhergesagten  $T_{c,\text{norm}}$ -Werten. Die Wahrscheinlichkeit über die richtige Vorhersage ist als rosa Fläche dargestellt und nimmt mit abnehmender Dichte an Messwerten ab, weshalb sich die Fläche in diesen Bereichen verbreitert.

In Tabelle 4-12 sind alle signifikanten Faktoren bzw. Effekte ( $p < 0,05$ ) mit ihren jeweiligen Koeffizienten aus Gl. 4.17 sowie Standardfehlern  $t$  und  $p$ -Werten aufgeführt. Zum besseren Verständnis ist der Sauerstoffpartialdruck mit aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass sein  $p$ -Wert deutlich zu groß ist, um noch signifikant zu sein, er aber sowohl durch seine Wechselwirkung mit  $T_{\text{Kris}}$  als auch höhere Ordnung in Form eines quadratischen Effekts signifikante übergeordnete Effekte besitzt.

Tabelle 4-12: Signifikante Faktoren und Effekte mit ihren Koeffizienten in abnehmender Relevanz, d.h. mit zunehmenden  $p$ -Werten, sowie Standardfehlern  $t$  und  $p$ -Werten aus dem linearen Regressionsmodell für  $T_{c,\text{norm}}$ . Zusätzlich mit aufgeführt ist der Sauerstoffpartialdruck, der durch seine Wechselwirkung mit  $T_{\text{Kris}}$  und seinen quadratischen Einfluss signifikante übergeordnete Effekte besitzt.

Faktor	Koeffizient	Standardfehler $t$	$p$ -Wert
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	14,341	0,981	0,00013
$p_{\text{tot}}$	-11,501	0,981	0,00030
$T_{\text{Kris}}$	-9,823	0,981	0,00056
$T_{\text{Kris}} * p_{\text{O}_2}$	-11,400	1,141	0,00056
$\tau_{\text{Kris}}$	8,143	0,981	0,00115
$(p_{\text{O}_2})^2$	-17,287	1,416	0,00135
$T_{\text{Kris}} * \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	8,286	1,217	0,00286
$p_{\text{O}_2}$	-0,941	0,981	0,39133

Abbildung 4-26 zeigt die Vorhersageanalysen mit den optimalen Werten für die als signifikant ermittelten Parameter zur Maximierung von  $T_{c,\text{norm}}$ . Die Werte sind als senkrechte, gestrichelte rote Linien dargestellt und zusätzlich als Zahlenwerte angegeben (rot). Es ist zu beachten, dass ausschließlich eine Interpolation innerhalb der gesetzten Stufen für die einzelnen Prozessparameter geschieht, aber keine Extrapolation. Deshalb handelt es sich bei den ermittelten Werten für die Prozessparameter nicht notwendigerweise um das globale Maximum, welches durchaus außerhalb dieser Parameterfenster liegen kann. Zudem liegt der Berechnung der Vorhersageanalysen ein rein mathematisches Modell zugrunde. Auftretende Einflüsse wie z.B. physikalische Gesetzmäßigkeiten oder Limitierungen, die einen vorhergesagte  $T_c$ -Wert von ca. 120 K für ErBCO eigentlich ausschließen, werden dabei nicht beachtet. Dass für die Kristallisationstemperatur und den Gesamtdruck die niedrige Stufe und für den Massenstrom an Wasser die hohe Stufe vorgeschlagen wird, deckt sich mit den bereits gemachten

Beobachtungen und vermuteten Trends bei der Auswertung von  $T_{c,norm}$  und  $A_{RK,norm}$ . Für  $p_{O2}$  ergab sich die Problematik, dass je nachdem, ob die Messwerte zur Auswertung mit einer oder zwei Nachkommastellen eingegeben wurden, als optimaler Wert 0,2 mbar bzw. 0,3 mbar vorgeschlagen wurde. Der Wert für von  $p_{O2} = 0,25$  mbar (s. Abbildung 4-26) stellt also einen theoretischen Mittelwert dar. Diese Sensitivität wurde für keinem anderen Parameter bei der Eingabe der  $T_{c,norm}$ -Werte festgestellt und ist sehr wahrscheinlich durch den quadratischen Einfluss  $p_{O2}$  von begründet, der auch aus der Parabelform ersichtlich wird. Deshalb wird die  $T_{c,norm}$ -Optimierung für zwei Sets an Parametern durchgeführt, wobei nur der  $p_{O2}$ -Wert zwischen 0,2 mbar und 0,3 mbar variiert wird.

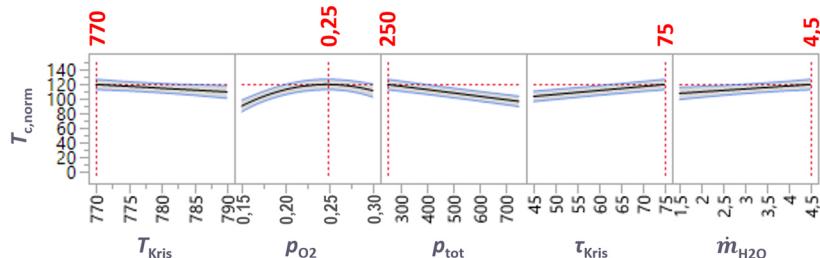


Abbildung 4-26: Vorhersageanalyse der signifikanten Prozessparameter zur Maximierung von  $T_{c,norm}$  auf  $\text{CeO}_2$ . Aus der Parabelform für  $p_{O2}$  ist sein quadratischer Einfluss ersichtlich. Die optimalen Werte im untersuchten Parameterraum sind als rote gestrichelte Linien bzw. rote Zahlen dargestellt. Hierbei handelt es sich um ein rein mathematisches Modell, weshalb der vorhergesagte  $T_c$ -Wert von ca. 120 K für ErBCO physikalisch nicht möglich ist.

#### 4.5.2.2 Optimierung für $T_{c,norm}$

Da für  $A_{RK,norm}$  keine Vorhersageanalyse möglich ist, erfolgt nur für  $T_{c,norm}$  eine Optimierung. Dennoch werden auch für die mit den optimierten Parametern hergestellten Proben die RK gemessen, um die Ergebnisse besser deuten zu können. Die beiden Sets an Parametern für Werte von  $p_{O2} = 0,2$  bzw. 0,3 mbar werden sowohl auf dem bereits für die DSD(A)-Versuchsreihe verwendeten  $\text{CeO}_2$ -Puffer als auch auf dem  $\text{LaMnO}_3$ -Puffer (LMO) getestet. Jedoch muss hierbei berücksichtigt werden, dass die vorgeschlagenen Parameter zur Optimierung auf den Ergebnissen auf  $\text{CeO}_2$  beruhen und sich LMO aufgrund der unter Kap. 2.6.3.3 genannten Einflüsse wie Gitterfehlpassung anders verhalten kann. Die Motivation, die optimierten Parameter dennoch zusätzlich auf LMO zu testen, liegt im Aufbau der Bandleiter begründet (vgl. Abbildung 3-1b). Beide Typen stammen vom selben Hersteller SuperOX und sind grundsätzlich ähnlich aufgebaut, wobei der „LMO-Bandleiter“ mit der LMO-Pufferschicht endet, während der „ $\text{CeO}_2$ -Bandleiter“ mit  $\text{CeO}_2$  eine weitere Pufferschicht besitzt. Für den LMO-Bandleiter entfällt in der Herstellung also ein kompletter Prozessschritt, was dieses Substrat wirtschaftlicher machen kann. Bisher gibt es aber in der Literatur noch keine Aussagen über die erfolgreiche Abscheidung hoch epitaktischer REBCO-Schichten auf LMO mittels des in dieser Arbeit genutzten  $\text{BaF}_2$ -Prozesses über die TFA-MOD-Route. Die Gründe hierfür sind noch nicht vollständig geklärt [134]. Wie bereits erwähnt, kann für das ErBCO/LMO-System mit seiner Zugspannung in Bezug auf das epitaktische Wachstum an der Grenzfläche eine geringere Gitterfehlpassung angenommen werden als für das ErBCO/ $\text{CeO}_2$ -System mit seiner Druckspannung (vgl. Tabelle 2-1). Allgemein ergibt sich mit steigender Temperatur eine Erniedrigung der Übersättigung und damit einhergehend eine Steigerung des  $c$ -Achsen-Wachstums und folglich auch eine höhere Güte der *out-of-plane* Orientierung (vgl. Tabelle 2-2). Auf  $\text{CeO}_2$  führt die hohe Kristallisationstemperatur jedoch zur Diffusion von Sauerstoff ins Substrat und damit einhergehend zur Bildung von  $\text{NiO}$ , was zur Abplatzung des Puffers vom Substrat führt (vgl. Abbildung 4-23a). Auf LMO soll daher überprüft werden, ob auf dieser Pufferarchitektur eventuell eine höhere thermische Stabilität gegenüber der Diffusion von Sauerstoff besteht und somit die Übersättigung erniedrigt werden kann. Dazu wird für LMO zusätzlich eine Kristallisationstemperatur von 790 °C getestet, welches der hohen Stufe der DSD(A)-Versuchsreihe entspricht. Um dabei den Effekt der Temperatur besser untersuchen zu können, bleiben alle anderen Parameter unverändert. Da der Stickstoffvolumenstrom als nicht signifikanter Faktor ermittelt wurde, beträgt er für alle Proben  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3 \text{ L/min}$ .

### 4.5.3 Ergebnisse und Diskussion der DSD(A)-Optimierung

In Tabelle 4-13 sind die Proben auf  $\text{CeO}_2$  und LMO mit ihren Parametern zur Überprüfung der Optimierung von  $T_{c,\text{norm}}$  sowie die beste DSD(A)-Probe v12 mit ihren Werten für  $T_{c,\text{norm}}$ ,  $A_{\text{RK},\text{norm}}$  und  $J_c$  aufgeführt (s. Tabelle 7-4 für alle Werte der DSD(A)-Versuchsreihe im Anhang).

Tabelle 4-13: Probenübersicht auf  $\text{CeO}_2$  und LMO zur Überprüfung der DSD(A)-Optimierung für  $T_{c,\text{norm}}$  mit bester DSD(A)-Probe v12 sowie ihren Werten für  $T_{c,\text{norm}}$ ,  $A_{\text{RK},\text{norm}}$  und  $J_c$

Probe	$T_{\text{Kris}}$ (°C)	$p_{\text{O}_2}$ (mbar)	$p_{\text{tot}}$ (mbar)	$\tau_{\text{Kris}}$ (min)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/h)	$\dot{V}_{\text{N}_2}$ (l/min)	$T_{c,\text{norm}}$ (K)	$A_{\text{RK},\text{norm}}$ (-)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )
v12 ( $\text{CeO}_2$ )				45	3	4	88,6	117,6	0,15
$\text{CeO}_2_{-0,3}$		0,3					89,0	49,5	0,35
$\text{CeO}_2_{-0,2}$	770	0,2					87,6	105,9	0,18
$\text{LMO}_{-0,3}$		0,3	250	75	4,5	3	83,0	92,9	0,2
$\text{LMO}_{-0,2}$							86,8	231,6	0,25
$\text{LMO}_{-790}$	790	0,2					86,9	258,1	0,41

#### 4.5.3.1 Induktive $T_c$ -Messung und Rockingkurve

In Abbildung 4-27 sind die Ergebnisse der zur Überprüfung der Optimierung gemessenen Proben für  $T_c$  (a) und zusätzlich ihre RK (b) gezeigt. Zum Vergleich ist aus der DSD(A)-Versuchsreihe die Probe v12 ( $\text{CeO}_2$ ) mit dargestellt, die als beste DSD(A)-Probe den jeweils besten Wert für  $T_c$  und die RK aufweist. Proben auf  $\text{CeO}_2$  sind mit durchgezogenen und auf LMO mit gestrichelten Linien dargestellt, gleiche Sets an Parametern sind durch die gleiche Farbe gekennzeichnet.

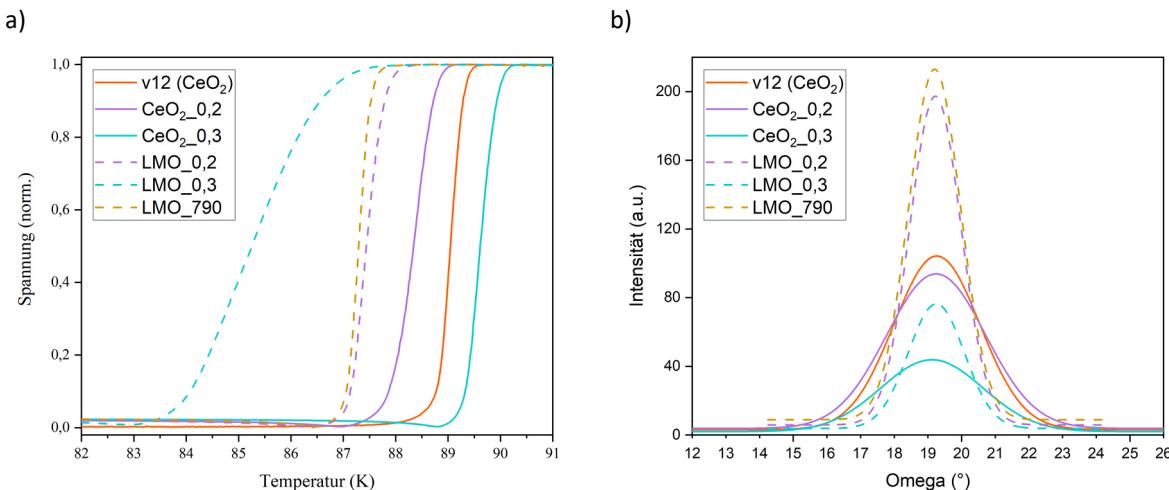


Abbildung 4-27: Vergleich der Proben aus der DSD(A)-Optimierung mit der besten DSD(A)-Probe v12 für a)  $T_c$  und b) die RK. Für  $\text{CeO}_2$  werden deutlich höhere  $T_c$ -Werte erzielt. Dahingegen zeigen die RK von LMO eine schärfere Textur mit kleinerer  $\text{FWHM}_{\text{RK}}$  und z.T. deutlich höhere Intensitäten hinsichtlich  $c$ -Achsen-orientiertem Wachstum. Zudem korrelieren auf LMO die Ergebnisse der RK mit der  $T_c$ -Messung.

Für  $T_c$  besitzt Probe  $\text{CeO}_2_{-0,3}$  den besten Wert, sodass die Vorhersageanalyse zur Maximierung von  $T_c$  sinnvolle Parameter liefert hat. Probe  $\text{CeO}_2_{-0,2}$  zeigt hingegen einen leicht niedrigeren Wert für  $T_c$  als v12. Bei der RK liegt  $\text{CeO}_2_{-0,2}$  im Bereich von v12, wohingegen  $\text{CeO}_2_{-0,3}$  mit dem besten  $T_c$ -Sprung die deutlich schlechteste RK hat. Die Proben LMO\_0,2 und LMO\_790 besitzen etwas niedrigere, aber ähnlich scharfe Übergänge, wohingegen LMO\_0,3 den mit Abstand schlechtesten  $T_c$ -Sprung zeigt. Im Vergleich zu  $\text{CeO}_2$  zeigen die RK auf LMO eine schärfere Textur mit deutlich kleineren  $\text{FWHM}_{\text{RK}}$ . Davon besitzen LMO\_0,2 und LMO\_790 mit recht ähnlichen  $A_{\text{RK},\text{norm}}$ -Werten die höchsten Intensitäten bei der RK hinsichtlich  $c$ -Achsen-orientierten Wachstums. Zudem korrelieren

im Gegensatz zu  $\text{CeO}_2$  auf LMO die Ergebnisse der RK mit der  $T_c$ -Messung. Sowohl auf  $\text{CeO}_2$  als auch auf LMO ergeben sich bei  $T_{\text{Kris}} = 770^\circ\text{C}$  und sonst gleichen Prozessparametern für  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ mbar}$  gegenüber  $p_{\text{O}_2} = 0,3 \text{ mbar}$  deutlich bessere RK mit größeren Flächenintegralen und kleineren  $\text{FWHM}_{\text{RK}}$ -Werten. Es zeigt sich, dass die optimierten Proben nun Werte  $J_c > 0$  besitzen (vgl. Tabelle 4-13). Dabei zeigt LMO\_790 als einzige bei  $790^\circ\text{C}$  kristallisierte Probe neben der besten RK auch den höchsten  $J_c$ -Wert von  $0,4 \text{ MA/cm}^2$ . Somit sollte eine neue DSD(B)-Versuchsreihe mit angepassten Parameterfenstern eine Optimierung mittels DSD ermöglichen. Da für die RK-Messung nur eine Verkipfung um  $\pm 10^\circ$  erfolgte, kann keine Aussage über Fehlwachstum mit größerer Verkipfung wie z. B. Wachstum in der  $a/b$ -Ebene getroffen werden. Aus diesem Grund und um auch eventuell vorhandene Fremdphasen zu detektieren, wird für die optimierten Proben wieder eine Röntgenstrukturanalyse der kristallographischen Phasen mittels  $\theta$ - $2\theta$ -Messung als auch eine Bestimmung der Schichtmorphologie durch REM-Aufnahmen durchgeführt, um ihre strukturellen Eigenschaften zu analysieren. Dies soll dabei helfen, die Ergebnisse für  $J_c$ ,  $T_c$  und die RK besser zu erklären.

#### 4.5.3.2 $\theta$ - $2\theta$ -Messung

Abbildung 4-28 zeigt für die optimierten Proben auf  $\text{CeO}_2$  (a) und LMO (b) jeweils zusammen mit der besten DSD(A)-Probe v12 die  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen im Winkelbereich von  $20^\circ - 60^\circ$ . Zur besseren Vergleichbarkeit erfolgt wieder eine Normierung auf den jeweiligen Reflex mit der höchsten Intensität ( $\text{CeO}_2$  (200)-Reflex bzw. LMO (040)-Reflex). Die Intensität wird wieder als ihre normierte Kubikwurzel abgebildet (vgl. Gl. 4.16).

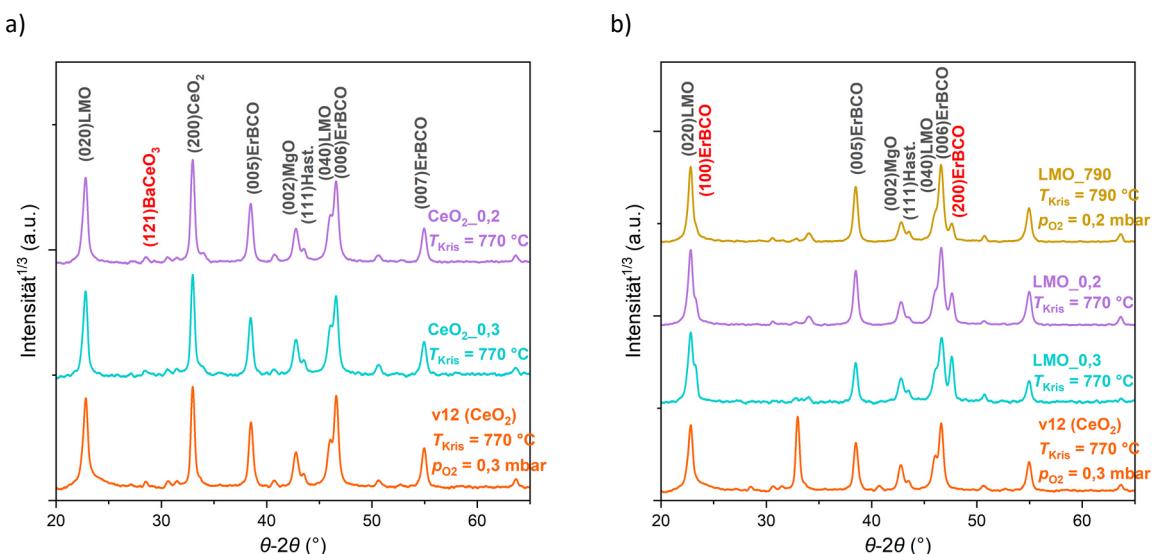


Abbildung 4-28: Vergleich der  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen der Proben aus der DSD(A)-Optimierung mit der besten DSD(A)-Probe v12 für a)  $\text{CeO}_2$  und b) LMO. Auf  $\text{CeO}_2$  fallen kaum Unterschiede auf. Dahingegen weisen auf LMO alle Proben  $a/b$ -orientiertes ErBCO-Wachstum auf, zu erkennen am (100)-Reflex bei ca.  $23^\circ$  als Peak-Schulter vom LMO (020)-Reflex und am (200)-Reflex bei ca.  $48^\circ$ . Die Intensität steigt mit  $p_{\text{O}_2}$  und sinkt mit  $T_{\text{Kris}}$ .

Auf  $\text{CeO}_2$  besitzen beide optimierten Proben trotz der niedrigen Kristallisationstemperatur von  $770^\circ\text{C}$  noch immer eine  $\text{BaCeO}_3$ -Phase, was am  $\text{BaCeO}_3$  (121)-Reflex bei ca.  $28^\circ$  zu erkennen ist. Ansonsten sind keine zusätzlichen Reflexe für fehlorientiertes ErBCO-Wachstum oder unerwünschte Sekundärphasen erkennbar, auch nicht im Vergleich zu v12. Auf LMO ist bei allen drei Proben deutlich  $a/b$ -orientiertes Wachstum von ErBCO durch den (100)-Reflex bei ca.  $23^\circ$  als Peak-Schulter vom LMO (020)-Reflex und den (200)-Reflex bei ca.  $48^\circ$  sichtbar. Das bestätigt den Einfluss der geringeren Gitterfehlpassung des ErBCO/LMO-Systems aufgrund der Zugspannung. Die damit einhergehenden erhöhten Übersättigungsbedingungen führen zu vermehrt auftretendem fehlorientierten  $a/b$ -Wachstum (vgl. Kap. 2.6.3.3). Am kleinsten ist der Anteil an  $a/b$ -Achsen-Wachstum bei LMO\_790, am größten bei LMO\_0,3. Folglich führt bei LMO\_0,3 der höhere  $p_{\text{O}_2}$ -Wert von  $0,3 \text{ mbar}$  verstärkt zu gleichzeitigem Wachstum in  $a$ - u.  $c$ -Achsenrichtung. Das ist auch der Grund für die schlechtere RK von LMO\_0,3 mit deutlich kleineren Flächenintegralen und größerer  $\text{FWHM}_{\text{RK}}$  (vgl. Tabelle 4-13). Diese Beobachtungen bestätigen den aus der Literatur bekannten negativen Einfluss zu hoher  $p_{\text{O}_2}$ -Werte auf das  $c$ -Achsen-Wachstum (vgl. Abbildung

2-23b, Abbildung 2-24) [10]. Zudem kann festgestellt werden, dass mit steigender Kristallisationstemperatur eine Erniedrigung der Übersättigung und damit weniger  $a/b$ -Wachstum auftritt und es somit sinnvoll ist, auf LMO zusätzlich die höhere Kristallisationstemperatur von 790 °C zu testen.

#### 4.5.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4-29 zeigt jeweils den Querschnitt und die Draufsicht der besten DSD(A)-Probe v12 und die optimierten Proben auf CeO<sub>2</sub> (obere Reihe) sowie auf LMO (untere Reihe). Auf CeO<sub>2</sub> besitzen die Probenquerschnitte der optimierten Proben im Vergleich zu v12 eine deutlich niedrigere Porosität, was die höhere Stromdichte von Probe CeO<sub>2</sub>\_0,3 erklären kann (vgl. Tabelle 4-13). Bei den Draufsichten zeigt CeO<sub>2</sub>\_0,2 ein sehr homogenes und dichtes Wachstum, wohingegen bei CeO<sub>2</sub>\_0,3 einige Bereiche mit weniger dichtem Wachstum zu erkennen sind. Verantwortlich dafür ist der höhere  $p_{O_2}$ -Wert von 0,3 mbar, der auch eine Erklärung für die geringere Intensität der RK von CeO<sub>2</sub>\_0,3 ist. Auf LMO zeigen sich weniger Unterschiede bei den Probenquerschnitten. Positiv ist, dass bei LMO\_790 die hohe Kristallisationstemperatur von 790 °C nicht zur Abplatzung der Pufferschicht führt, was seine höhere thermische Stabilität gegen die Diffusion von Sauerstoff bestätigt. In den Draufsichten sind große, streifige Bereiche mit  $a/b$ -Achsenwachstum sichtbar, die sich deutlich von den körnig aussehenden  $c$ -Achsen-orientierten Bereichen abgrenzen. Analog zu den Ergebnissen der  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen sind die Bereiche mit  $a/b$ -Achsenwachstum bei LMO\_0,3 am stärksten ausgeprägt, wohingegen sie bei LMO\_790 deutlich geringer ausfallen. Das kann zum einen eine Erklärung für den schlechten  $T_{c,50}$ -Wert und die niedrige Intensität der RK von LMO\_0,3 und zum anderen für den höchsten  $J_c$ -Wert von LMO\_790 sein. Für LMO ist die Gitterfehlpassung zu ErBCO geringer als für CeO<sub>2</sub> (vgl. Tabelle 2-1). Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass der Anteil an  $a/b$ -Achsenwachstum allgemein mit steigender Kristallisationstemperatur abnimmt und mit abnehmender Gitterfehlpassung steigt.

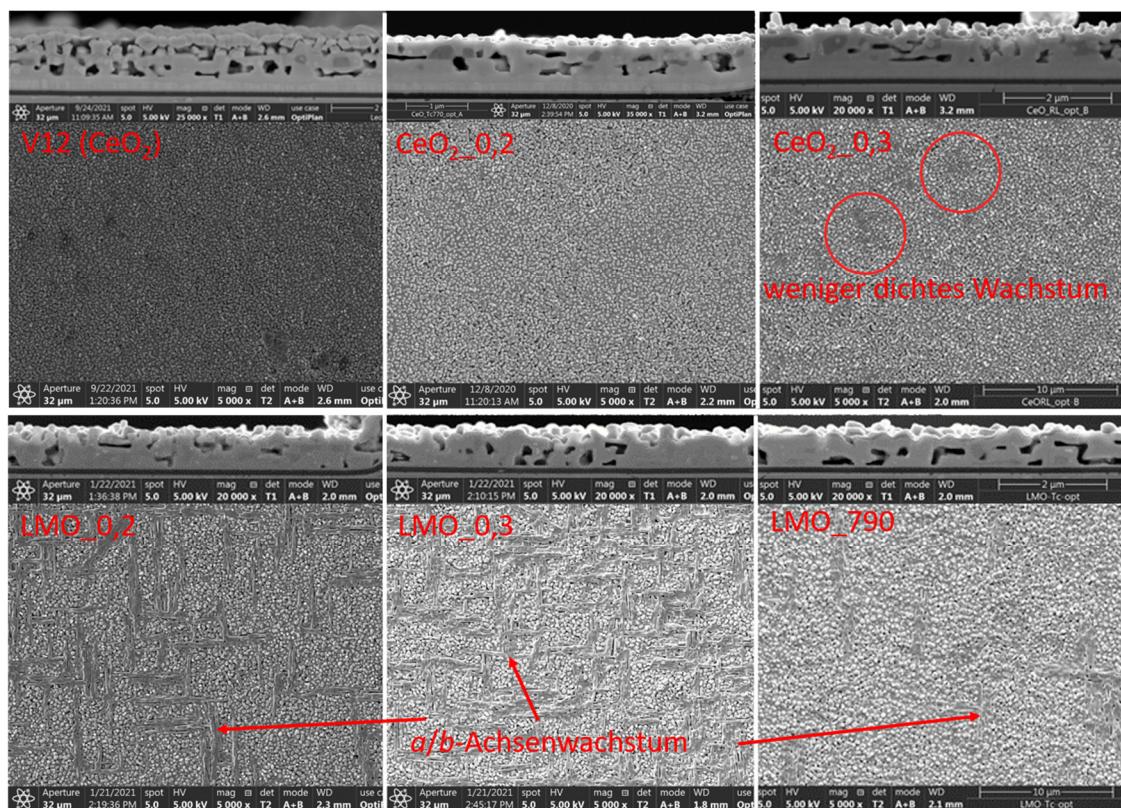


Abbildung 4-29: REM-Aufnahmen im Querschnitt und in der Draufsicht der besten DSD(A)-Probe v12 und der optimierten Proben auf CeO<sub>2</sub> (obere Reihe) sowie auf LMO (untere Reihe). Auf CeO<sub>2</sub> zeigen die Probenquerschnitte der optimierten Proben eine deutlich niedrigere Porosität als für v12 und bei den Draufsichten besitzt CeO<sub>2</sub>\_0,2 ein sehr homogenes und dichtes Wachstum mit dem für  $c$ -Achsen-Orientierung typisch körnigen Aussehen. Auf LMO zeigen sich zwar weniger Unterschiede bei den Probenquerschnitten, aber dafür sind in den Draufsichten neben den körnig aussehenden  $c$ -Achsen-orientierten Bereichen auch große, streifige Bereiche mit  $a/b$ -Achsenwachstum erkennbar. Am kleinsten ist der Anteil an  $a/b$ -Achsen-Wachstum bei LMO\_790, am größten bei LMO\_0,3.

## 4.5.4 Ergebnisse und Diskussion der DSD(B)-Versuchsreihe

Mit den Erkenntnissen aus der ersten DSD(A)-Versuchsreihe und ihrer Optimierung soll es möglich sein, in einer zweiten DSD(B)-Versuchsreihe das Prozessfenster durch Anpassung der Prozessparameter im Hinblick auf messbare  $J_c$ -Werte zu optimieren. Dies erfolgt für beide IBAD-Substrate mit  $\text{CeO}_2$ - bzw. LMO als oberste Pufferschicht.

### 4.5.4.1 Steigerung der Homogenität bei der Pyrolyse

Zunächst soll die bei der Pyrolyse aufgetretene Inhomogenität reduziert werden, die zu den fast durchweg schlechteren Werten der h-Proben führt, die stets im Kontakt mit frischem Prozessgas stehen. Dazu wird die Pyrolyse eines jeweils 2 m langen Probenbands mit  $\text{CeO}_2$ - bzw. LMO-Puffer mit einer zusätzlichen Ofenlänge an Nachlaufband, das mit Präkursorenlösung beschichtet wurde, durchgeführt (vgl. Abbildung 3-18a). Dadurch sollen für die Ofenatmosphäre möglichst stationäre Bedingungen bzgl. der bei der Pyrolyse entstehenden Gase realisiert werden (vgl. Abbildung 2-11). Danach werden von beiden Bändern Kurzproben vom vorderen und hinteren Ende mit den Parametern der besten DSD(A)-Probe v12 kristallisiert. Nach der Oxidation erfolgen eine  $\theta$ - $2\theta$ -Messung (s. Abbildung 4-30) sowie die Bestimmung von  $T_c$  und der RK (s. Abbildung 4-31).

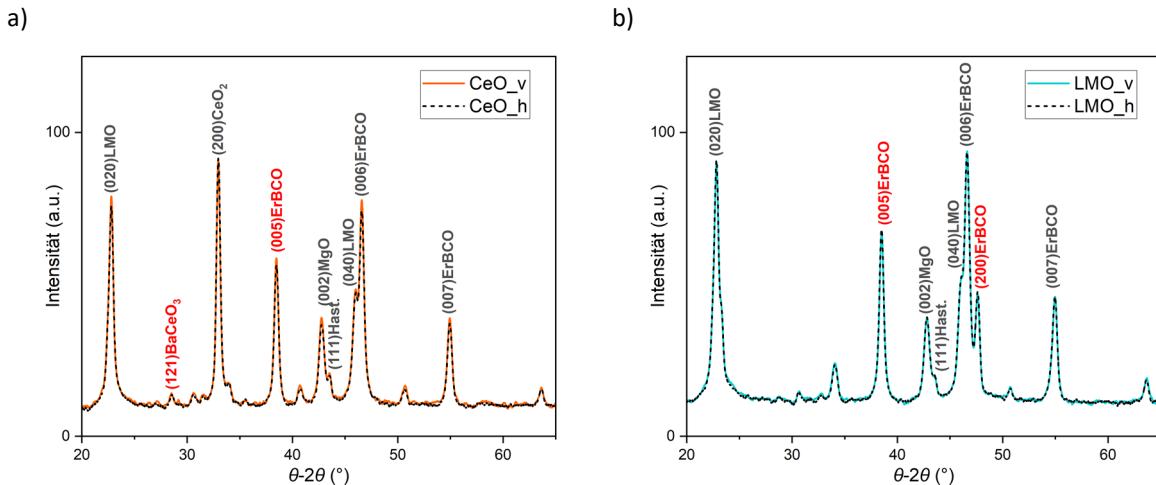


Abbildung 4-30: Vergleich der  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen der vorderen (farbig, durchgezogen) und hinteren (schwarz, gestrichelt) Kurzproben aus jeweils 2 m langen Bändern auf a)  $\text{CeO}_2$  und b) LMO mit je einer zusätzlichen Ofenlänge an beschichtetem Nachlaufband zur Reduzierung der Inhomogenität. Sowohl auf  $\text{CeO}_2$  als auch auf LMO zeigen die jeweils vordere und hintere Probe jetzt fast deckungsgleiche Verläufe.

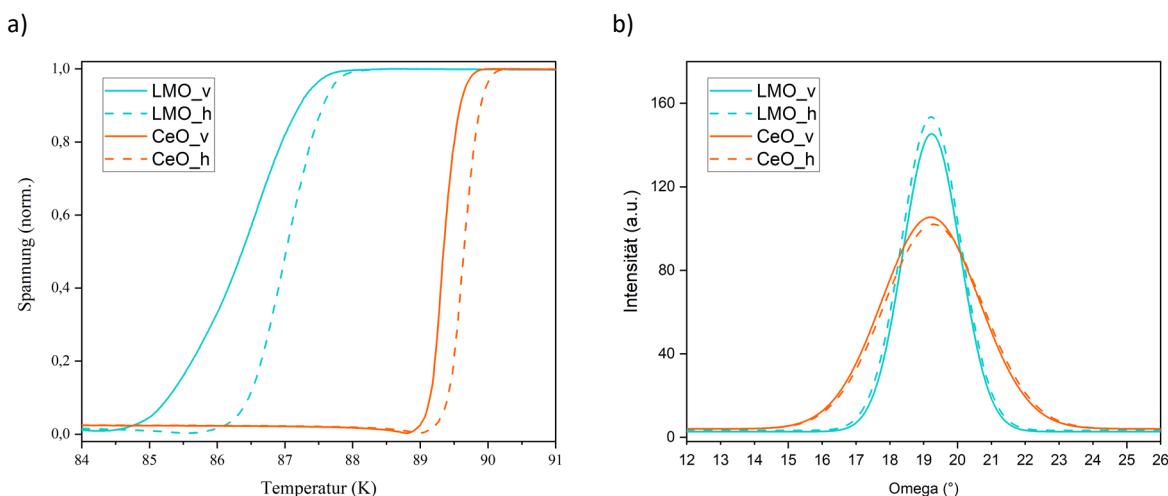


Abbildung 4-31: Ergebnisse der vorderen (farbig, durchgezogen) und hinteren (schwarz, gestrichelt) Kurzproben aus jeweils 2 m langen Bändern mit  $\text{CeO}_2$ - bzw. LMO-Puffer für a)  $T_c$  und b) die RK und je einer zusätzlichen Ofenlänge an beschichtetem Nachlaufband zur Reduzierung der Inhomogenität. Auf  $\text{CeO}_2$  zeigen sich in beiden Fällen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse. Auf LMO ist eine größere Abweichung der  $T_{c,50}$ -Werte zu erkennen, für die RK sind die Ergebnisse aber ebenfalls sehr gut reproduzierbar.

Die  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen zeigen für die Kurzproben der beiden IBAD-Substrate fast deckungsgleiche Verläufe. Zudem ist zu sehen, dass die Abweichung der  $T_{c,50}$ -Werte auf CeO<sub>2</sub> ca. 0,3 K und auf LMO ca. 0,6 K betragen. Der Grund für die größere Abweichung auf LMO, die auch nicht konstant über den Verlauf ist, konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden und trat auch bei einer Messwiederholung auf. Bei den RK zeigen sich sowohl auf CeO<sub>2</sub> als auch auf LMO sehr gut reproduzierbare Messungen. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Pyrolyse mit Nachlaufband für die weiteren Untersuchungen als ausreichend homogen und damit die Kristallisation als reproduzierbar angenommen werden kann.

#### 4.5.4.2 Modifizierter Parameterraum

Auf CeO<sub>2</sub> hat sich deutlich gezeigt, dass bei  $T_{\text{Kris}} = 770$  °C sowohl die höchsten Werte für  $T_{c,\text{norm}}$  und  $A_{\text{RK},\text{norm}}$  erreicht werden als auch die Bildung von BaCeO<sub>3</sub> verhindert wird, wohingegen auf LMO für  $T_{\text{Kris}} = 790$  °C die besten Werte für  $T_{c,\text{norm}}$  und  $A_{\text{RK},\text{norm}}$  erzielt werden. Da es sich bei der Optimierung ausschließlich um eine Interpolation innerhalb der gesetzten Stufen der Prozessparameter handelt, wird nun der Temperaturbereich erweitert, um beide Trends besser untersuchen zu können. Dabei bildet die thermodynamische Stabilitätslinie von ErBCO eine natürliche untere bzw. obere Grenze für  $p_{\text{O}_2}$  und die Kristallisationstemperatur  $T_{\text{Kris}}$  (vgl. Abbildung 2-21b für YBCO). Auch soll der Druckbereich unterhalb des als optimal ermittelten Werts von  $p_{\text{tot}} = 250$  mbar genauer analysiert werden. Die Druckerniedrigung soll, wie auch die Erhöhung der Wassermenge, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, um zu verhindern, dass aufgrund einer unvollständigen Kristallisation Rückstände von BaF<sub>2</sub> verbleiben, ohne jedoch dafür die Kristallisationstemperatur deutlich steigern zu müssen. Da mit dem Nachlaufband nach der Pyrolyse nun ein deutlich homogeneres Probenband und folglich eine gute Reproduzierbarkeit der Kristallisation zu erwarten ist (vgl. Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31), wird die Versuchsmatrix anstatt des zweiten center runs um sechs zusätzliche Versuche erweitert, wodurch sich 16 Einzelversuche und ein center run ergeben. Dies soll laut Software zu einer besseren Datenbasis für die Auswertung mittels JMP™ führen. Somit beträgt die Gesamtzahl der Versuche 17. Zudem wird eine zufällige Reihenfolge der Versuche gewählt, sodass nicht mehr das treppenartige Schema für Felder der 0-Stufen (grau hinterlegt) der DSD(A)-Versuchsreihe vorliegt. Für alle Proben gilt wieder  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{L}/\text{min}$ . Damit ergibt sich der in Tabelle 4-14 abgebildete modifizierte Versuchsplan.

Um den Versuchsaufwand zu reduzieren und eine optimale Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, werden immer gleichzeitig eine Probe auf CeO<sub>2</sub> (C1-C17) und auf LMO (L1-L17) im Kurzofen kristallisiert und oxidiert. Mit aufgeführt sind die beste DSD(A)-Probe v12 und die optimierten DSD(A)-Proben CeO<sub>2</sub>\_O,3 sowie LMO\_790, im Folgenden als C\_0,3 und L\_790 bezeichnet, die den jeweils höchsten Wert für  $T_{c,\text{norm}}$  bzw.  $A_{\text{RK},\text{norm}}$  besitzen. Zusätzlich dargestellt sind die Ergebnisse für  $J_c$ ,  $T_c$  und die RK.

#### 4.5.4.3 Kritische Stromdichte $J_c$

Analog zu den optimierten Proben der DSD(A)-Versuchsreihe zeigen auch die CeO<sub>2</sub>-Proben der DSD(B)-Versuchsreihe mit den höchsten  $J_c$ -Werten wieder keine Korrelation zwischen den Messgrößen  $T_c$  und der RK sowie  $J_c$  (vgl. fett hervorgehoben in Tabelle 4-14). Auf CeO<sub>2</sub> fallen einerseits einige Proben mit  $J_c$ -Werten von bis zu 1,3 MA/cm<sup>2</sup> auf, was mehr als der dreifache Wert der besten DSD(A)-Probe C\_0,3 ist, und andererseits besitzen auf LMO viele Proben einen Wert von 0 bzw. sehr niedrige Werte für  $J_c$ . Dennoch ist eine Optimierung für  $J_c$  auf CeO<sub>2</sub> noch immer nicht möglich, da auch hier zu viele Proben einen Wert von 0 aufweisen. Es ist zu beachten, dass bei der induktiven Bestimmung von  $J_c$  aufgrund der lokal begrenzten Messung keine Stromdichte durch die gesamte Schicht garantiert ist. Deshalb erfolgt für die beiden besten Proben C9 und C12 zusätzlich eine resistive Bestimmung von  $J_c$  bei 77 K im externen Magnetfeld (s. Abbildung 4-32). Mit Werten für  $J_{c,\text{res},\text{s.f.}}$  ( $B = 0$ ) von  $\sim 1$  MA/cm<sup>2</sup> im Eigenfeld ist ein Einsatz in energietechnischen Anwendungen möglich (vgl. [127]). Nach Kap. 2.6.2 würde das bei der Übertragung auf die Rolle-zu-Rolle-Kristallisation für C9 ( $p_{\text{tot}} = 100$  mbar) und C12 ( $p_{\text{tot}} = 300$  mbar) bei gleicher Wachstumsrate eine Verringerung des Trägergasstroms um den Faktor 10 bzw. 3,3 ( $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$ ) bedeuten.

#### 4.5 Statistische Untersuchung der Kristallisation

Tabelle 4-14: Modifizierter Versuchsplan für die angepasste DSD(B)-Versuchsreihe für Proben auf CeO<sub>2</sub> (C) und LMO (L) mit sechs zusätzlichen Versuchen und einem center run (C17 bzw. L17), welcher wie die 0-Stufen der Einzelversuche grau hinterlegt ist;  $\dot{V}_{N2} = 3\text{L}/\text{min}$ . Mit dargestellt sind die beste DSD(A)-Probe v12 und die optimierten DSD(A)-Proben CeO<sub>2</sub>\_0,3 (C\_0,3) und LMO\_790 (L\_790), die den jeweils höchsten Wert für  $T_{c,\text{norm}}$  bzw.  $A_{RK,\text{norm}}$  besitzen sowie die Ergebnisse für  $J_c$ ,  $T_c$  und die RK.

DSD(B)	$T_{\text{Kris}}$	$p_{O2}$	$p_{\text{tot}}$	$\tau_{\text{Kris}}$	$\dot{m}_{H2O}$	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )		$T_{c,\text{norm}}$ (K)		$A_{RK,\text{norm}}$ (-)	
	(°C)	(mbar)	(mbar)	(min)	(g/h)	CeO <sub>2</sub>	LMO	CeO <sub>2</sub>	LMO	CeO <sub>2</sub>	LMO
<b>C1/L1</b>	780	0,3	300	75	6	0	0,3	87,0	84,2	59,4	263,5
<b>C2/L2</b>	800	0,15	300	45	2	0	0,5	---	84	49,8	332,3
<b>C3/L3</b>	760	0,15	300	45	6	<b>0,9</b>	<b>0</b>	89,9	83,3	196,3	106,1
<b>C4/L4</b>	800	0,225	300	75	2	0	<b>0</b>	---	83,9	38,7	357,9
<b>C5/L5</b>	800	0,15	100	60	6	0	0,2	84,0	85,6	7,6	121,4
<b>C6/L6</b>	800	0,3	300	45	6	0	0,3	---	86	33,9	255,9
<b>C7/L7</b>	760	0,3	100	75	6	<b>1,2</b>	<b>0</b>	89,9	83,8	37,8	47,3
<b>C8/L8</b>	800	0,3	100	45	4	0	0,2	86,4	85,7	6,7	192,6
<b>C9/L9</b>	760	0,225	100	45	6	<b>1,3</b>	0,2	90,5	84,4	105,4	54,6
<b>C10/L10</b>	780	0,15	100	45	2	0	<b>0</b>	88,8	84,1	50,4	20,1
<b>C11/L11</b>	760	0,15	300	75	4	0,6	<b>0</b>	88,8	81,2	230,5	138,7
<b>C12/L12</b>	760	0,3	300	60	2	<b>1,3</b>	<b>0</b>	89,8	81,2	291,1	123,1
<b>C13/L13</b>	760	0,15	100	75	2	<b>0,9</b>	0,2	89,9	87,3	29,3	25,2
<b>C14/L14</b>	760	0,3	200	45	2	<b>1,1</b>	<b>0</b>	90,0	84,9	36,9	9,9
<b>C15/L15</b>	800	0,3	100	75	2	0	0,4	64,0	86,4	3,7	43,5
<b>C16/L16</b>	800	0,15	200	75	6	0	0,2	63,2	86,1	28,5	31,6
<b>C17/L17 (cr)</b>	780	0,225	200	60	4	0,4	<b>0</b>	88,6	83,5	57,8	122,9
<b>DSD (A)</b>											
<b>v12 (CeO<sub>2</sub>)</b>	770	0,3	250	45	3	0,15		88,6		117,6	
<b>CeO<sub>2</sub>_0,3</b>	770	0,3	250	75	4,5	0,35		89,0		49,5	
<b>LMO_790</b>	770	0,2	250	75	4,5		0,41		86,9		258,1

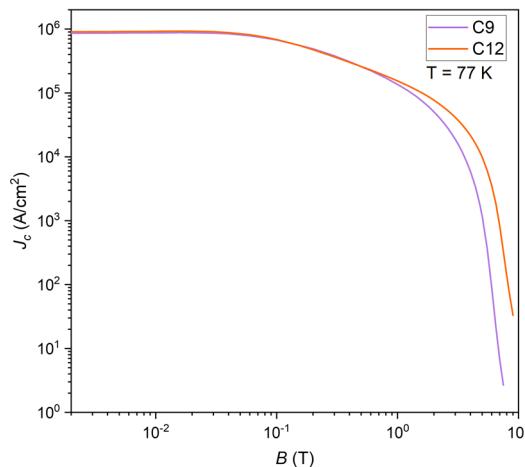


Abbildung 4-32: Resistive Messung von  $J_c(B)$  bei 77K für C9 und C12. Ohne externes Magnetfeld, d. h.  $B = 0\text{T}$  (s.f. – *self-field*), beträgt für beide Proben  $J_{c,\text{res,s.f.}}(77\text{K}) \approx 1\text{MA/cm}^2$ , was den Einsatz in energietechnischen Anwendungen ermöglicht.

#### 4.5.4.4 Rockingkurve und induktive $T_c$ -Messung

In Abbildung 4-33 sind die RK und  $T_c$ -Messungen für die jeweils 17 Proben auf  $\text{CeO}_2$  (a) und LMO (b) zusammen mit der jeweils besten DSD(A)-Probe (hellgrün) dargestellt. Zur besseren Übersicht ist der Linientyp wieder abhängig von der gewählten Kristallisationstemperatur. Zudem sind nur die relevanten und im Weiteren noch genauer untersuchten Proben beschriftet (s. Abbildung 7-1 mit kompletter Legende im Anhang). Zu beachten ist auch die unterschiedliche Skalierung der y-Achsen bei den RK-Messungen auf  $\text{CeO}_2$  und LMO.

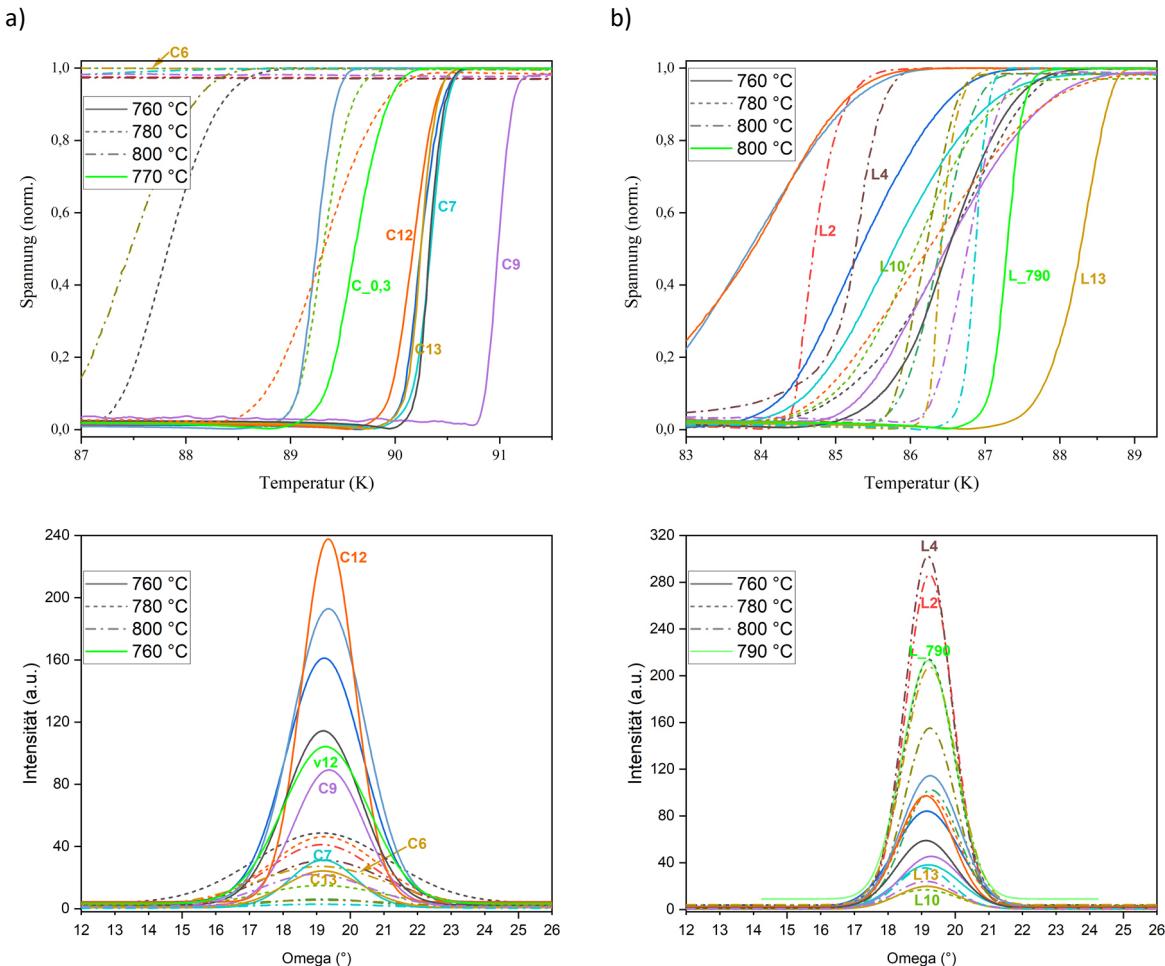


Abbildung 4-33: Ergebnisse für  $T_c$  und der RK der DSD(B)-Versuchsreihe auf a)  $\text{CeO}_2$  und b) LMO im Vergleich mit der jeweils besten DSD(A)-Probe (hellgrün). Der Linientyp ist abhängig von der Kristallisationstemperatur gewählt und es sind nur die relevanten und im Weiteren noch genauer untersuchten Proben beschriftet. Auf  $\text{CeO}_2$  werden wieder für die niedrige Kristallisationstemperatur von 760 °C die besten  $T_c$ -Werte und, mit Ausnahme von C7 und C13, auch die besten RK gemessen. In allen Fällen gibt es eine oder mehrere DSD(B)-Proben mit besseren Werten als die jeweils beste DSD(A)-Probe. Auf LMO zeigen die RK wieder deutlich größere Intensitäten (s. unterschiedliche Skalierung der y-Achse) und kleinere FWHM und folglich eine schärfere Textur für das  $c$ -Achsen-Wachstum.

Auf  $\text{CeO}_2$  setzt sich der Trend fort, dass für die niedrige Kristallisationstemperatur (durchgezogene Linie) durchweg die besten Werte sowohl für  $T_c$  als auch, mit Ausnahme von C7 und C13, für  $J_{\text{RK}}$  erzielt werden. Bei den Ausnahmen C7 und C13 sind sowohl die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen für  $T_c$  und der RK als auch die nicht vorhandene Korrelation zwischen diesen beiden Messgrößen und  $J_c$  besonders auffällig. Sie besitzen sehr gute  $T_c$ -Werte, aber sehr schlechte RK und dennoch mit die höchsten  $J_{\text{c,ind}}$ -Werte. Positiv ist, dass nun etliche Proben bessere  $T_c$ -Werte als die beste DSD(A)-Probe besitzen und diese teilweise größer 90 K sind. Für  $T_{\text{kris}} = 800$  °C zeigt lediglich eine Probe einen sehr niedrigen  $T_c$ -Wert, alle anderen gar keinen  $T_c$ -Sprung. Bei der RK ist ebenfalls eine große Verbesserung gegenüber v12 erkennbar. Auffällig sind auch die Proben C9 und C12. Mit 1,3 MA/cm<sup>2</sup> besitzen sie die höchsten Werte für  $J_c$  und sehr ähnliche Ergebnisse bei der resistiven Messung von  $J_c$ . Zudem beträgt der Unterschied ihrer  $T_c$ -Werte nur ca. 1 K, und dennoch unterscheiden sich ihre RK sehr deutlich voneinander. Somit lässt sich aus den Werten für  $T_c$  und der RK kein Trend für  $J_c$  ableiten.

Auf LMO besitzt nur L13 einen höheren  $T_c$ -Wert als L\_790. Auffällig ist, dass L13 bei 760 °C kristallisiert wurde, wohingegen die beiden nächstbesten Proben bei 800 °C kristallisiert wurden. Ihre RK ist extrem schlecht und fast deckungsgleich mit L10, trotz sehr unterschiedlicher  $T_c$ -Werte. Zudem wurden die Proben mit den deutlich größeren Werten für  $A_{RK}$  bei 800 °C kristallisiert. Die Proben L2 und L4 zeigen sehr ähnliche Ergebnisse für  $T_c$  und die RK, jedoch besitzt L2 für  $J_c$  einen Wert von ca. 0,5 MA/cm<sup>2</sup>, wohingegen bei L4 ein Wert von 0 für  $J_c$  gemessen wird. Vermutlich ist hierfür, analog zur DSD(A)-Optimierung, wieder der niedrigere Sauerstoffpartialdruck von 0,15 mbar bei L2 gegenüber 0,225 mbar bei L4 verantwortlich.

#### 4.5.4.5 $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen

Abbildung 4-34 zeigt die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen für die relevanten Proben auf CeO<sub>2</sub> (a) und LMO (b) zusammen mit der jeweils besten DSD(A)-Probe (hellgrün) im Winkelbereich von 20° – 60°. Normiert wurde wieder auf den CeO<sub>2</sub> (200)-Reflex bzw. LMO (040)-Reflex nach Gl. 4.16.

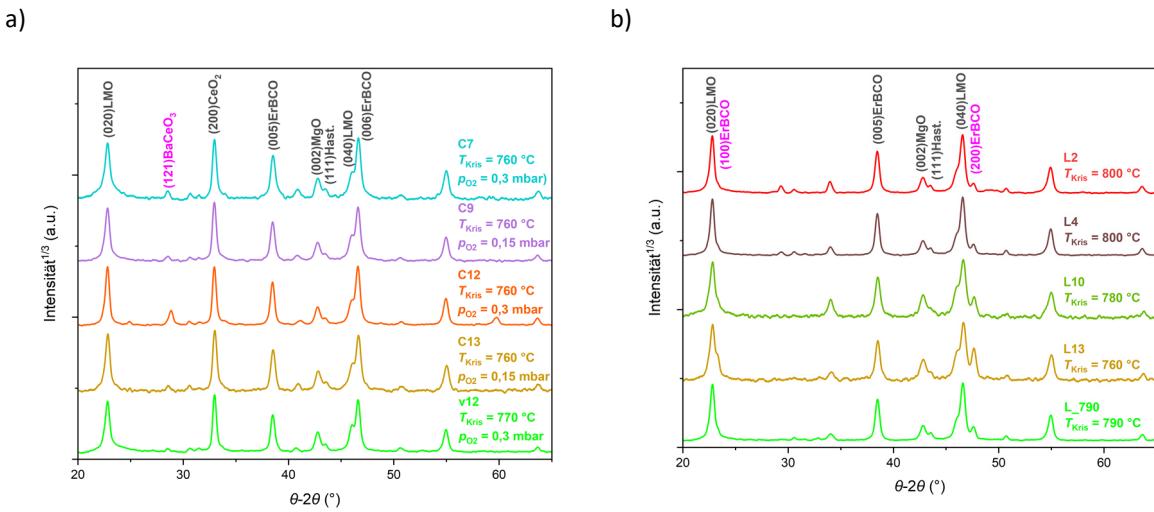


Abbildung 4-34: Vergleich der  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen relevanter Proben der DSD(B)-Versuchsreihe auf a) CeO<sub>2</sub> und b) LMO. Auf CeO<sub>2</sub> zeigen alle Proben eine im Vergleich zu v12 größere Intensität des BaCeO<sub>3</sub> (121)-Reflexes bei ca. 28°. Auf LMO ist wieder deutlich mehr *a/b*-orientiertes ErBCO-Wachstum erkennbar, s. (200)-Reflex bei ca. 48°. Der Vergleich von L13 ( $T_{Kris} = 760$  °C) mit L10 ( $T_{Kris} = 780$  °C) sowie L2 und L4 ( $T_{Kris} = 800$  °C) macht deutlich, dass das *a/b*-orientierte ErBCO-Wachstum mit steigender Kristallisationstemperatur abnimmt. Das lässt sich mit der sinkenden Übersättigung bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur erklären.

Bei allen Proben auf CeO<sub>2</sub> fällt der im Vergleich zu v12 größere Anteil an BaCeO<sub>3</sub> auf. Die Probe C9 mit dem höchsten  $T_c$ -Wert hat den geringsten Anteil der unerwünschten Fremdphase. Bei C12 ist dieser Anteil trotz der besten RK und gleichem  $J_c$  wie bei C9 deutlich größer. Das widerspricht den Beobachtungen der DSD(A)-Versuchsreihe, dass ein niedrigerer Sauerstoffpartialdruck zur mehr gebildeter BaCeO<sub>3</sub>-Phase führt [11] und konnte an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden. Die Auffälligkeit aus hohem  $J_c$ -Wert und gutem  $T_c$ -Wert, aber schlechter RK und bei C7 und C13 (vgl. Tabelle 4-14, Abbildung 4-33) lässt sich auch nicht durch die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung erklären. Für weitere Optimierungen auf CeO<sub>2</sub> würde sich als zu minimierende Zielgröße das in Gl. 4.18 vorgeschlagene Verhältnis der aus den RK berechneten Flächenintegralen für den ErBCO (005)-Reflex und BaCeO<sub>3</sub> (121)-Reflex anbieten.

$$A_{CeO2}^* = \frac{A_{ErBCO(005)}}{A_{ErBCO(005)} + A_{BaCeO_3(121)}} \quad 4.18$$

Die Unterschiede in  $J_c$  zwischen L2 und L4 lassen sich nicht mittels  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung erklären. Beide Messkurven verlaufen annähernd deckungsgleich. Generell ist auf LMO wieder deutlich mehr *a/b*-orientiertes ErBCO-Wachstum sichtbar, s. (200)-Reflex bei ca. 48°, das zu vielen Proben mit  $J_c$ -Werten von 0 führt. Die Thermodynamik der heterogenen Keimbildung kann eine Erklärung dafür sein (vgl. Kap. 2.6.3.3). Vermutlich liegen aufgrund der niedrigeren Grenzflächenenergie, die durch die geringe Gitterfehlanpassung zwischen ErBCO und LMO verursacht wird (vgl. Tabelle 2-1), die entsprechenden Energiebarrieren für die Keimbildung von *c*- und *a/b*-orientierten

ErBCO-Körnern sehr nahe beieinander (vgl. Abbildung 2-22a). Das  $a/b$ -Achsen-Wachstum nimmt mit steigender Kristallisationstemperatur ab, das zeigt sich deutlich bei einem Vergleich von L13 ( $T_{\text{Kris}} = 760 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mit L10 ( $T_{\text{Kris}} = 780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und L2 bzw. L4 ( $T_{\text{Kris}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dieser Trend zeigt sich für alle Proben und lässt sich mit der sinkenden Übersättigung bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur erklären [103], was auch ein Grund für den guten  $T_c$ -Wert und die schlechte RK von L13 sein kann. Dennoch besitzen auch die Proben bei  $T_{\text{Kris}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  noch zu viel  $a/b$ -orientiertes Wachstum, was zu den kleinen  $J_c$ -Werten von max.  $0,5 \text{ MA/cm}^2$  führt. Offensichtlich ist es für LMO notwendig, zuerst geeignete Maßnahmen zur Reduzierung der Übersättigung zu finden, um das fehlorientierte  $a/b$ -Achsen-Wachstum zu verhindern. Dieses ist hauptverantwortlich für die niedrigen  $J_c$ -Werte und die vielen Proben mit  $J_c$ -Werten von 0. Für eine weitere Optimierung auf LMO muss deshalb zunächst eine neue Zielgröße definiert werden, welche unerwünschtes  $a/b$ -Achsen-Wachstum zum gewünschten  $c$ -Wachstum ins Verhältnis setzt und nach Gl. 4.19 zu minimieren ist:

$$A_{\text{LMO}}^* = \frac{A_{\text{ErBCO}(200)}}{A_{\text{ErBCO}(005)} + A_{\text{ErBCO}(200)}} \quad 4.19$$

#### 4.5.4.6 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4-35 zeigt jeweils den Querschnitt und die Draufsicht der beiden besten DSD(B)-Proben auf CeO<sub>2</sub> C9 (a) und C12 (b). Im Querschnitt sind bei C9 mehr Poren zu erkennen, die langgezogen sind und größtenteils in der Nähe zur Grenzfläche verlaufen. Für C12 ist eine homogener und weniger poröse Schicht erkennbar. In der Draufsicht sind zudem bei C9 einige Fehlorientierungen erkennbar. Diese Beobachtungen erklären die deutlich bessere RK von C12 gegenüber C9. Insgesamt fällt bei beiden Proben eine im Vergleich zur Probe v12 (vgl. Abbildung 4-23) deutlich niedrigere Porosität auf. Auf CeO<sub>2</sub> würde sich neben der Reduzierung des Wachstums der BaCeO<sub>3</sub>-Phase (vgl. Gl. 4.18) als weitere Optimierung ein Kriterium anbieten, das die Porosität berücksichtigt und ebenfalls zu minimieren ist.

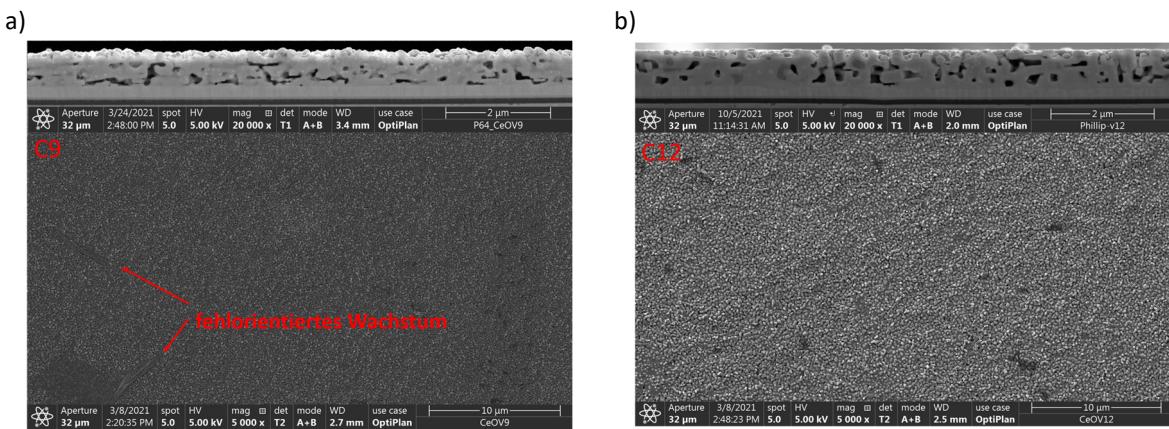


Abbildung 4-35: REM-Aufnahmen der beiden besten DSD(B)-Proben a) C9 und b) C12 im Querschnitt (oben) und in der Draufsicht (unten). C9 besitzt mehr Poren, diese sind langegezogen und an der Grenzfläche verlaufen. In der Draufsicht zeigt C9 mehr fehlorientiertes Wachstum, was ihre gegenüber C12 schlechtere RK erklärt. C9 und C12 besitzen eine deutlich geringere Porosität als die beste DSD(A)-Probe v12 in Abbildung 4-23.

Abbildung 4-36 zeigt jeweils den Querschnitt und die Draufsicht (5000- u. 20000-fache Vergrößerung) der beiden DSD(B)-Proben auf LMO L2 (a) und L4 (b). Diese besitzen sehr ähnliche Ergebnisse für  $T_c$  und die RK, jedoch haben sie  $J_c$ -Werte von ca.  $0,5 \text{ MA/cm}^2$  bzw. keinen messbaren Wert. Im Querschnitt zeigt L4 die deutlich porösere Mikrostruktur, die fast über den gesamten Querschnitt der Messung in der Nähe zur Grenzfläche langgezogene große Poren aufweist. Obwohl diese Poren eigentlich die Texturübertragung von der Pufferschicht auf die ErBCO-Schicht behindern müssten, zeigen beide Proben sehr ähnliche RK (vgl. Abbildung 4-33b). Dahingegen weist ihre Draufsicht bei 5000-facher Vergrößerung die etwas homogener Oberfläche auf. Da die RK der beiden Proben L2 und L4 fast identische Ergebnisse liefern, die zudem deutlich besser als auf CeO<sub>2</sub> sind, ist davon auszugehen, dass die Porosität der hauptsächlichen Unterschied ist. Analog zu CeO<sub>2</sub> muss deshalb auch auf LMO die Porosität

neben dem fehlorientierten  $a/b$ -Wachstum als zusätzliches Kriterium für eine weitere Optimierung berücksichtigt werden. In der 20000-fachen Vergrößerung (untere Reihe) sind bei beiden Proben über die gesamte Oberfläche Ausscheidungen von Kupferoxid in Form heller Partikel zu erkennen. Diese Ausscheidungen führen zu Sekundärphasen von ErBCO mit einer anderen als der gewünschten Stöchiometrie, die nicht supraleitend sind und zur  $T_c$ -Erniedrigung führen könnten.

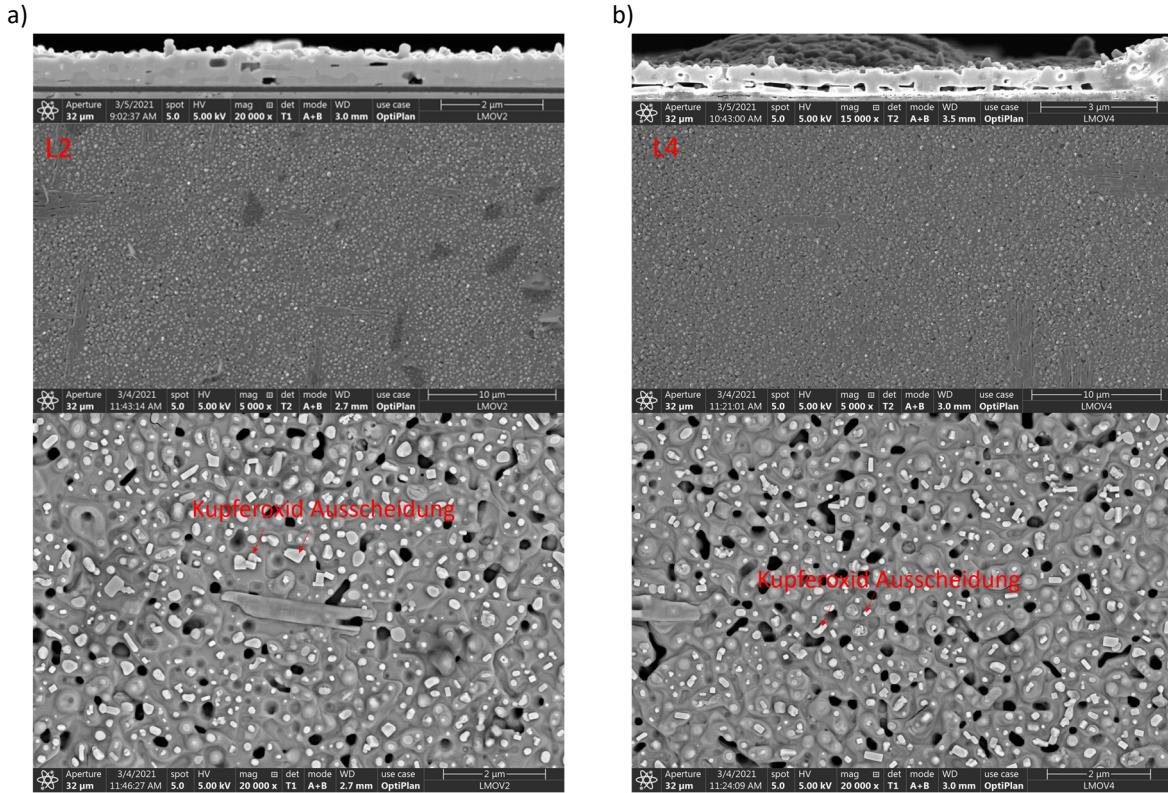


Abbildung 4-36 REM-Aufnahmen der beiden Proben a) L2 und b) L4 in Querschnitt (oben) und Draufsicht in 5000-facher sowie 20000-facher Vergrößerung. L4 ist deutlich poröser und besitzt viele langgezogene Poren an der Grenzfläche zum Substrat. In beiden Draufsichten bei 20000-facher Vergrößerung sind deutlich Ausscheidungen von Kupferoxid (helle Flecken) zu erkennen, die zu Sekundärphasen von ErBCO mit einer anderen Stöchiometrie führen und nicht supraleitenden sind.

#### 4.5.5 Optimierung der DSD(B)-Versuchsreihe

Da für LMO zunächst geeignete Maßnahmen zur Verhinderung des  $a/b$ -Achsen-Wachstums gefunden werden müssen, erfolgt nur für  $\text{CeO}_2$  eine Optimierung. Das Residuendiagramm besitzt für die Optimierung von  $T_c$  ( $C_{T_c,\text{opt}}$ ) und der RK ( $C_{A_{RK,\text{opt}}}$ ) eine Güte von  $R = 0,89$  bzw.  $R = 0,82$ . Die Proben und ihre jeweiligen Werte der Faktoren, die zur Optimierung ermittelt wurden, sowie die Ergebnisse für  $J_c$  sind zusammen mit den beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12 in Tabelle 4-15 aufgeführt. Für alle Proben beträgt wieder  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{L}/\text{min}$ . Die beiden optimierten Proben besitzen ähnliche, aber kleinere Werte bei der induktiven Stromdichte  $J_c$  von  $1,1\text{ MA}/\text{cm}^2$  für  $C_{T_c,\text{opt}}$  sowie  $0,9\text{ MA}/\text{cm}^2$  für  $C_{A_{RK,\text{opt}}}$ .

Tabelle 4-15: Probenübersicht auf  $\text{CeO}_2$  zur Überprüfung der DSD(B)-Optimierung. Zusätzlich sind die beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12 sowie die Ergebnisse für  $J_c$ . Für alle Proben gilt  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 3\text{L}/\text{min}$ .

Probe	$T_{\text{Kris}}$ (°C)	$p_{\text{O}_2}$ (mbar)	$p_{\text{tot}}$ (mbar)	$\tau_{\text{Kris}}$ (min)	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ (g/h)	$J_c$ (MA/cm²)
$C_{T_c,\text{opt}}$	760	0,225	100	60	6	0,9
$C_{A_{RK,\text{opt}}}$	760	0,225	300	60	4	1,1
C9	760	0,225	100	45	6	1,3
C12	760	0,3	300	60	2	1,3

### 4.5.5.1 Rockingkurve und induktive $T_c$ -Messung

In Abbildung 4-37 sind die Ergebnisse der zur Überprüfung der Optimierung gemessenen Proben für  $T_c$  (a) und die RK (b) gezeigt. Zum Vergleich sind die beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12 mit dargestellt. In beiden Fällen zeigt  $C_{A_{RK, \text{opt}}}$  die besseren Ergebnisse als  $C_{T_{c, \text{opt}}}$ . Aber analog zu  $J_c$  (vgl. Tabelle 4-15) besitzt auch weder für  $T_c$  noch für die RK eine optimierte Probe einen besseren Wert als C9 bzw. C12.

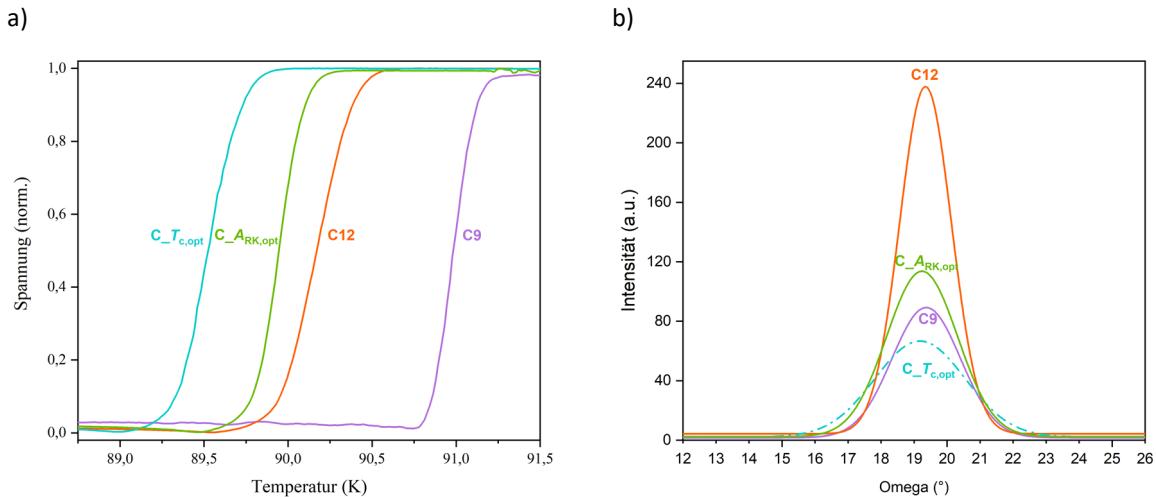


Abbildung 4-37: Vergleich der Proben aus der DSD(B)-Optimierung mit den beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12 für a)  $T_c$  und b) RK. Weder für  $T_c$  noch die RK zeigt eine optimierte Probe einen besseren Wert als die jeweils beste DSD(B)-Probe C9 bzw. C12.

### 4.5.5.2 $\theta$ -2 $\theta$ -Messung

Abbildung 4-38 zeigt für die optimierten Proben zusammen mit den beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12 die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen im Winkelbereich von  $20^\circ$  –  $60^\circ$ . Zur besseren Vergleichbarkeit erfolgt wieder eine Normierung auf den  $\text{CeO}_2$  (200)-Reflex und die Darstellung der Intensität nach Gl. 4.16. Abgesehen von der geringeren Intensität des (005)-Reflexes von ErBCO bei den optimierten Proben, die bereits auch in der RK erkennbar war (vgl. Abbildung 4-37b), gibt es im Vergleich zu C9 und C12 keine merklichen Unterschiede hinsichtlich unerwünschter fehlorientierter ErBCO-Phasen bzw. anderer Sekundärphasen.

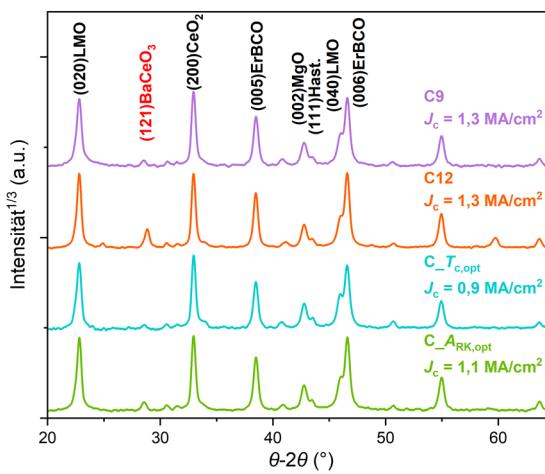


Abbildung 4-38: Vergleich der  $\theta$ -2 $\theta$ -Messungen der Proben aus der DSD(B)-Optimierung mit den beiden besten DSD(B)-Proben C9 und C12. Es sind keine merklichen Unterschiede hinsichtlich fehlorientiertem ErBCO-Wachstums oder unerwünschter Sekundärphasen erkennbar.

### 4.5.5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 4-39 zeigt jeweils den Querschnitt und die Draufsicht für die optimierten Proben  $C_{T_{c, \text{opt}}}$  (a) und  $C_{A_{RK, \text{opt}}}$  (b). Beide Proben besitzen eine ähnlich hohe Porosität und folglich auch ähnliche Schichtdicken. In den

Draufsichten ist bei beiden Proben größtenteils nur das typisch körnig aussehende  $c$ -Achsen-orientierte Wachstum zu erkennen.

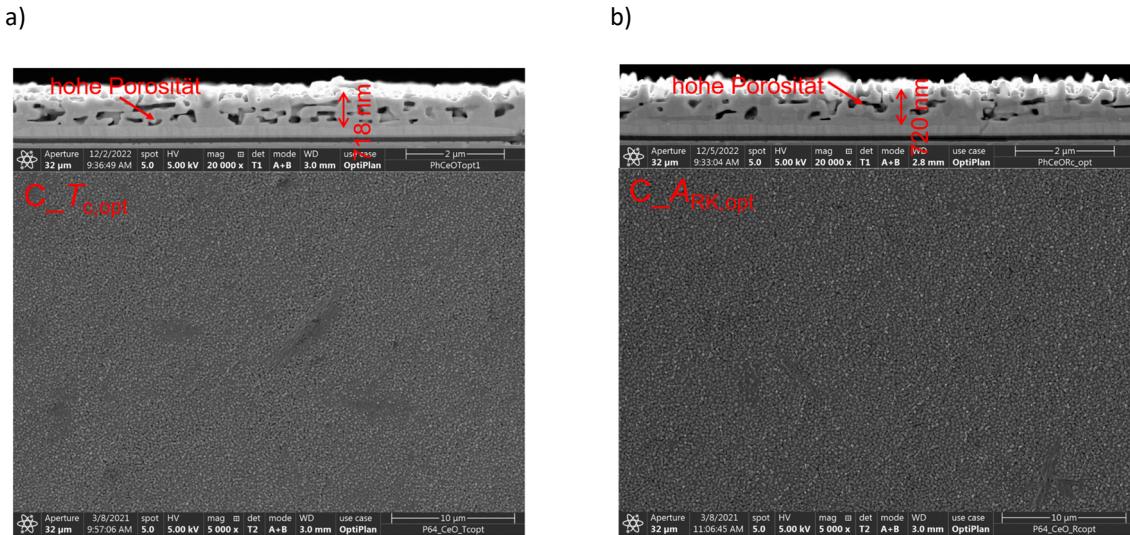


Abbildung 4-39: REM-Aufnahmen von Querschnitt (oben) und Draufsicht (unten) der beiden Proben aus der DSD(B)-Optimierung für a)  $C\_T_{c,\text{opt}}$  und b)  $C\_A_{RK,\text{opt}}$ . Beide Proben besitzen eine ähnlich hohe Porosität wie C9 und C12 (vgl. Abbildung 4-35) und zeigen in der Draufsicht größtenteils nur das typisch körnig aussehende  $c$ -Achsen-orientierte Wachstum.

#### 4.5.6 Diskussion der Optimierung der Kristallisations mittels DSD

Es zeigt sich, dass bei der Optimierung der Kristallisation im unteratmosphärischen Druck mittels DSD neben deutlich verbesserten supraleitenden Eigenschaften auch Probleme aufgetreten sind. Die durch die Auswertung der DSD(A)-Versuchsreihe optimierten Prozessparameter führen auf  $\text{CeO}_2$  zur Verbesserung der RK und von  $T_c$ . Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen konnten die Prozessfenster für die DSD(B)-Versuchsreihe erfolgreich angepasst und die RK sowie  $T_c$ -Werte sowohl auf  $\text{CeO}_2$  als auch auf LMO weiter verbessert werden. Dadurch konnte der resistiv gemessene  $J_c$ -Wert auf  $\text{CeO}_2$  für  $p_{\text{tot}} = 100$  mbar bzw. 300 mbar auf  $1 \text{ MA/cm}^2$  gesteigert werden, gegenüber Werten von null bei der DSD(A)-Versuchsreihe. Dies ermöglicht einen Einsatz in energietechnischen Anwendungen und demonstriert das Potential von DSD für die Optimierung des CSD-Prozesses im unteratmosphärischen Druck. Nach Kap. 2.6.2 lässt sich im unteratmosphärischen Druck  $p_{\text{tot}}$  im Vergleich zu Atmosphärendruck  $p_{\text{atm}}$  eine drastische Steigerung der Wachstumsrate oder die gleiche Wachstumsrate bei einem um den Faktor  $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$  verringerten Gasstrom erreichen [6]. Bei Übertragung auf die Rolle-zu-Rolle-Kristallisation würde das im Fall der beiden Proben C9 ( $p_{\text{tot}} = 100$  mbar) und C12 ( $p_{\text{tot}} = 300$  mbar) eine Verringerung des Trägergasstroms um den Faktor 10 bzw. 3,3 bedeuten. Des Weiteren könnte bei Gesamtdrücken unterhalb des Sattdampfdrucks von Wasser (z. B. 32 mbar bei  $25^\circ\text{C}$ ) vollständig auf Trägergase hoher Reinheit verzichtet werden. Dadurch wäre die Kristallisation kostengünstiger in reiner  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Atmosphäre möglich.

Die DSD-Optimierung liefert auf  $\text{CeO}_2$  keine besseren Ergebnisse, weder für  $T_c$  noch die RK oder  $J_c$ . Die Reproduzierbarkeit kann dabei als Fehler ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse für die Pyrolyse mit Nachlaufband haben gezeigt, dass die Kristallisation als homogen angenommen werden kann (vgl. Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31). Ein weiteres Problem ist, dass die  $\text{CeO}_2$ -Proben mit den höchsten  $J_c$ -Werten keine eindeutige Korrelation zwischen  $T_c$  und der RK sowie  $J_c$  zeigen. Entsprechend ist die Optimierung von  $J_c$  nicht durch die Optimierung von  $T_{c,\text{norm}}$  und  $A_{RK,\text{norm}}$  gewährleistet. Solange eine Optimierung von  $J_c$  nicht möglich ist, weil immer noch zu viele Proben einen Wert von null aufweisen, müssen zusätzliche strukturelle und morphologische Eigenschaften als Zielgrößen für die Optimierung definiert werden. Das kann beispielsweise die Minimierung der  $\text{BaCeO}_3$ -Phase und der Porosität sein.

Der Grund für die fehlende Korrelation auf CeO<sub>2</sub> könnte die nicht exakte Regelung zur Einstellung von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  gewesen sein, da sein Einfluss nach Kap. 2.6.2 relevant ist und die Wachstumsrate proportional zu  $\sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$  ist. Dies hat sich jedoch erst im Nachhinein durch Anfrage beim Hersteller des Verdampfers (vgl. Kap. 3.5.2.2) herausgestellt. Da der Verdampfer für die eingestellten Massenströme nahe an seinem unteren Grenzbereich betrieben wurde, hat er technisch bedingt ein umso unstetigeres Regelverhalten aufgewiesen, je niedriger der Gesamtdruck war. Daraus resultierten andere  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Istwerte als die eingestellten  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Sollwerte. Die DSD-Auswertung basiert auf den Ergebnissen der Zielgröße mit den dazugehörigen Sollwerten der Prozessparameter einer Versuchsreihe. Daraus ergibt sich die Problematik, dass für das Ergebnis der Zielgröße ein vom  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Istwert abweichender  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Sollwert mit ins Modell aufgenommen wurde. Dies führte wahrscheinlich zu Fehlern beim Erstellen des linearen Regressionsmodells für die Vorhersageanalyse der optimierten Prozessparameter. Da der Taupunkt einerseits im Unterdruck mit dem vorhandenen kapazitiven Feuchtefühler nicht messbar und andererseits selbst druckabhängig ist, konnte der Fehler des  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Istwerts nicht quantifiziert werden. Deshalb war es nicht möglich, das Modell mit korrigierten  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten neu zu erstellen. Dass dieses Problem nicht bei der Optimierung der DSD(A)-Versuchsreihe aufgetreten ist, liegt sehr wahrscheinlich am höheren Druckbereich von 250 – 750 mbar bei DSD(A) gegenüber 100 – 300 mbar bei der DSD(B)-Versuchsreihe.

Auf LMO führt das in der DSD(B)-Versuchsreihe immer noch großflächig auftretende  $a/b$ -Wachstum zu sehr niedrigen  $J_c$ -Werten. Grund dafür ist die an der Grenzfläche auftretende Druckspannung des ErBCO/LMO-Systems und damit einhergehende geringere Gitterfehlpassung verglichen zum ErBCO/CeO<sub>2</sub>-System mit seiner Zugspannung. Die dadurch erhöhten Übersättigungsbedingungen bei LMO führen zu vermehrt auftretendem fehlorientierten  $a/b$ -Wachstum. Deshalb müssen zunächst Maßnahmen zur Reduzierung der Übersättigung gefunden werden. Dazu kann zu Beginn der Kristallisation die Übersättigung kurzzeitig gezielt niedrig gehalten werden, um eine  $c$ -Achsen-orientierte Nukleation an der Grenzfläche zum Substrat, dem kritischen Schritt beim epitaktischen Wachstum, zu maximieren. Dies wird aktuell in einer Arbeit am Institut untersucht.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Pyrolyse und Kristallisation zur Erhöhung der Produktionsrate bei der Rolle-zu-Rolle-Produktion von CSD-REBCO-Bandleitern für energietechnische Anwendungen. Mittels fluorarmer Präkursorenlösungen wurden TFA-MOD-ErBCO-Filme auf technischen IBAD-Substraten mit  $\text{CeO}_2$  bzw. Lanthanmanganoxid (LMO) als oberster Pufferschicht hergestellt. Dazu wurde für die Pyrolyse ein kontinuierliches Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit Schlitzdüsenbeschichtung in einem industriellen Rohrofen in Betrieb genommen. Danach erfolgte die epitaktische Kristallisation im unteratmosphärischen Druck  $p_{\text{tot}}$ , um nach der Theorie der idealen Gase, bei der die Diffusionskonstante  $D$  vom Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  abhängt ( $D \propto 1/p_{\text{tot}}$ ), eine Erhöhung der Filmwachstumsrate gegenüber Atmosphärendruck  $p_{\text{atm}}$  zu erzielen, oder um bei gleicher Filmwachstumsrate einen um den Faktor  $p_{\text{tot}}/p_{\text{atm}}$  reduzierten Trägergasstrom zu realisieren. Untersuchungen bestätigen die Annahme, wonach die Wachstumsrate  $G$  umgekehrt proportional zum Gesamtdruck  $p_{\text{tot}}$  ist ( $G \propto 1/p_{\text{tot}}$ ) [8]. Aufgrund erhöhter Übersättigungsbedingungen bei niedrigem Gesamtdruck ist es notwendig, für die Epitaxie die optimalen Werte für die Prozessparameter zu ermitteln, um eine scharfe  $c$ -Achsen-Textur ohne Fehlorientierungen zu gewährleisten, was für hohe  $J_c$ -Werte essentiell ist. Zu den wichtigsten Prozessparametern gehören die Kristallisationstemperatur und der Sauerstoff- sowie Wasserpartialdruck.

Die Optimierung der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse erfolgte durch Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (TG-DTA). Zunächst wurden durch simultane TG-DTA-Messungen im Tiegel für die einzelnen Präkursorsalze und die vollständige Präkursorenlösung die Vorgänge während der Pyrolyse analysiert. Danach wurde in der Messapparatur die Pyrolyse unter prozessnahen Bedingungen als *in-situ*-TG-Messung durchgeführt, indem Kurzproben mit Präkursorenlösung beschichtet wurden. Technisch bedingt waren hierbei keine DTA-Messungen möglich, weshalb die Vorgänge mit Hilfe der Ergebnisse aus den TG-DTA-Messungen identifiziert wurden. Die Analyse der Pyrolyse einer fluorarmen Präkursorenlösung wies zwei exotherme DTA-Peaks mit simultanen dTG-Peaks auf, wobei das jeweils zweite Signal deutlich stärker ausgeprägt war. Dabei zersetzte sich beim 1. dTG-Signal Kupferpropionat und beim 2. dTG-Signal Bariumtrifluoracetat zusammen mit Erbiumpropionat, wobei sich fein verteilte nanokristalline CuO-Partikel (1. DTA-Signal) in einer amorphen Er-Ba-O-F-Matrix (2. DTA-Signal) ausbildeten. Bis-her galt die Annahme, dass die Heizrate umso niedriger sein muss, je höher der Massenverlust aufgrund der Reaktionen ist, um während der Pyrolyse zu große Spannungen durch zu schnelles Schrumpfen und folglich Rissbildung im Film zu vermeiden. Der Film der Kurzprobe war bei konstanter Heizrate von 5 °C/min in der TG-DTA-Messapparatur völlig rissfrei. Es zeigte sich, dass beim aktuellen Zeit-Temperatur-Profil im Laborofen im Segment der niedrigsten Heizrate von 2 – 4 °C/min nur die geringe differentielle Massenabnahme des 1. dTG-Signals stattfand, wohingegen im Bereich der größten differentiellen Massenabnahme beim 2. dTG-Signal die Heizrate ca. 25 °C/min betrug. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Heizrate im Segment des 1. dTG-Signals im Laborofen um 50 % und 100 % erhöht, um das Zeit-Temperatur-Profil zu verkürzen. Nach anschließender atmosphärischer Kristallisation und Oxidation wurden durch Messung von  $J_c$  und  $\theta$ -2θ-Scans in beiden Fällen gleichbleibende Filmeigenschaften festgestellt. Mit diesen Erkenntnissen konnte für das empirisch entwickelte Zeit-Temperatur-Profil der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse im Rohrofen die Bandlaufgeschwindigkeit bei gleichbleibenden Filmeigenschaften ( $J_c$ ,  $\theta$ -2θ-Scan) von 8 m/h auf 12 m/h erhöht und damit die Produktionsrate um 50 % gesteigert werden. Die resistive Messung bewies mit einer kritischen Stromdichte von 1,5 MA/cm<sup>2</sup> bei 77 K ( $J_{c,\text{res},77\text{K}}$ ) die Eignung für energietechnische Anwendungen.

Für das Auffinden optimierter Kristallisationsparameter für  $J_c$  wurde eine Variante der statistischen Versuchsplanung (DOE), das *Definitive Screening Design* (DSD), angewandt. DSD bietet die Möglichkeit, sowohl signifikante Parameter und deren Wechselwirkungen sowie ggf. ihren quadratischen Einfluss auf die zu optimierende Zielgröße zu identifizieren und gleichzeitig die Anzahl der erforderlichen Experimente zu minimieren. Die Untersuchungen erfolgten in einem Laborofen anhand von Kurzproben, die nach erfolgreich optimierter Rolle-zu-Rolle-

Pyrolyse vom Band abgetrennt wurden. Für die zu optimierende Zielgröße sind Werte  $> 0$  erforderlich, was für  $J_c$  mit den Startwerten des Prozessfensters nicht der Fall war. Deshalb wurde zunächst eine Parameteroptimierung für die beiden Zielgrößen kritische Temperatur  $T_c$  und *out-of-plane*-Orientierung der ErBCO-Phase durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Zielgrößen wurden mit REM-Aufnahmen verglichen und als Kriterium für die strukturelle Filmqualität in Bezug auf das epitaktische Wachstum der Schichten genutzt. Mit Hilfe der dadurch gewonnenen Erkenntnisse erfolgte eine Anpassung des Prozessfensters für eine zweite DSD(B)-Versuchsreihe hinsichtlich messbarer  $J_c$ -Werte  $> 0$ . Auf CeO<sub>2</sub> waren innerhalb des untersuchten Bereichs sowohl eine niedrige Kristallisationstemperatur als auch ein niedrigerer Gesamtdruck vorteilhaft. Mit dem neuen Prozessfenster konnte  $J_{c,res,77K}$  im Eigenfeld auf CeO<sub>2</sub> für  $p_{tot} = 100$  bzw. 300 mbar von fast null auf 1 MA/cm<sup>2</sup> gesteigert werden. Dies zeigt, dass DSD eine geeignete DOE-Methode zur Optimierung des CSD-Prozesses im unteratmosphärischen Druck ist. Bei der Übertragung auf eine Rolle-zu-Rolle-Kristallisation lässt sich möglicherweise eine drastische Erhöhung der Wachstumsrate und folglich Produktionsrate oder bei gleicher Wachstumsrate ein gegenüber Atmosphärendruck um den Faktor 10 bzw. 3,3 verringelter Trägergasstrom erreichen. Dennoch war auch mit dem neuen Prozessfenster keine vollständige Optimierung für  $J_c$  auf CeO<sub>2</sub> möglich, da immer noch zu viele Proben einen Wert von 0 aufwiesen. Auch führte eine weitere Optimierung der Prozessparameter weder zu einer Verbesserung für  $T_c$  oder der Rockingkurve noch für  $J_c$ . Zudem zeigte sich für die CeO<sub>2</sub>-Proben mit den höchsten  $J_c$ -Werten keine eindeutige Korrelation zwischen  $T_c$  und der Rockingkurve sowie  $J_c$ . Die Optimierung von  $J_c$  ist also nicht durch die Optimierung dieser beiden Zielgrößen garantiert. Auf LMO war das *c*-Achsen-orientierte Wachstum noch schärfer als auf CeO<sub>2</sub>, jedoch wurde auch mit dem neuen Prozessfenster noch ein signifikanter Anteil an *a/b*-orientierten Körnern festgestellt, der mit steigender Kristallisationstemperatur abnahm. Die Thermodynamik der heterogenen Keimbildung könnte eine Erklärung für dieses Verhalten liefern. Vermutlich liegen die Energiebarrieren für die Keimbildung von *c*- und *a/b*-orientierten ErBCO-Körnern aufgrund der niedrigeren Grenzflächenenergie, die durch die geringe Gitterfehlpassung zwischen ErBCO und LMO verursacht wird und eine im Vergleich zu CeO<sub>2</sub> höhere Übersättigung mit sich bringt, sehr nahe beieinander.

Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren ein großes techno-ökonomisches Potential für die industrielle Rolle-zu-Rolle-Produktion von REBCO-Bandleitern für den Einsatz in energietechnischen Anwendungen. Fortführende Arbeiten müssen sich der weiteren Optimierungen von Pyrolyse und Kristallisation widmen. Bei der Rolle-zu-Rolle-Pyrolyse muss zur Erhöhung der Produktionsrate eine neue Bandsteuerung installiert werden, da die aktuell verwendete bei höheren Bandlaufgeschwindigkeiten einen unstetigen Bandlauf und folglich kein zufriedenstellendes Beschichtungsergebnis aufwies. Zudem könnte das Zeit-Temperatur-Profil durch Optimierung der Temperaturen der einzelnen Heizzonen weiter verkürzt werden. Für die Kristallisation bei unteratmosphärischem Druck müssen auf CeO<sub>2</sub> aufgrund fehlender Korrelation zwischen  $T_c$  und Rockingkurve sowie  $J_c$  zusätzliche strukturelle und morphologische Eigenschaften als Zielgrößen für die Optimierung definiert werden. Das kann die Minimierung der BaCeO<sub>3</sub>-Phase und der Porosität sein. Auf LMO müssen Maßnahmen zur Reduzierung der Übersättigung ergriffen werden, um das fehlorientierte *a/b*-Wachstum zu verhindern. Zu Beginn der Kristallisation, der Nukleation, könnte die Übersättigung kurzzeitig gezielt niedrig gehalten werden, um das *c*-Achsen-Wachstum an der Grenzfläche zum Substrat, dem kritischen Schritt beim epitaktischen Wachstum, zu maximieren. Erste Untersuchungen am Institut zeigen vielversprechende Ergebnisse. Auch muss die Porosität reduziert werden. Durch weitere Optimierung könnten hohe  $J_c$ -Werte bei  $p_{tot}$  unterhalb des Satt dampfdrucks von Wasser realisiert werden. Damit wäre bei gleichzeitiger Steigerung der Beschichtungsrate ein vollständiger Verzicht auf hochreine Trägergase (N<sub>2</sub>, Ar) und folglich die Kristallisation wirtschaftlicher in reiner H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>-Atmosphäre möglich. Mittels unkomplizierter Modifikation der Präkursorenlösung, beispielsweise durch partielle RE-Substitution (RE<sub>1-x</sub>RE<sub>2</sub><sub>1-x</sub>BCO) oder durch Einbringen von Nanopartikeln, könnten verbesserte Pinningeigenschaften ermöglicht und somit eine Erhöhung von  $J_c$  in höheren externen Magnetfeldern erzielt werden. Danach muss die optimierte Kristallisation mittels *scale-up* als Rolle-zu-Rolle-Prozess realisiert werden, um den kompletten Herstellungsprozess von TFA-MOD-REBCO-Bandleitern im Rolle-zu-Rolle-Verfahren durchzuführen.

---

## 6 Literatur

- [1] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman und B. W. Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors," *Applied Physics Letters*, Jg. 52, Nr. 24, S. 2077, 1998, doi: 10.1063/1.99752.
- [2] A. Gupta, E. I. Cooper, R. Jagannathan und E. A. Giess, "Preparation of Superconducting Oxide Films from Metal Trifluoroacetate Solution Precursors," in *ACS Symposium Series*, Washington, DC: American Chemical Society, 1988, S. 265–279.
- [3] M. Erbe *et al.*, "Comparative study of CSD-grown RE BCO films with different rare earth elements: processing windows and  $T_c$ ," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 33, Nr. 9, S. 94002, 2020, doi: 10.1088/1361-6668/ab9aa0.
- [4] J. A. Smith, M. J. Cima und N. Sonnenberg, "High critical current density thick MOD-derived YBCO films," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 9, Nr. 2, S. 1531–1534, 1999, doi: 10.1109/77.784685.
- [5] T. Araki, K. Yamagawa, I. Hirabayashi, K. Suzuki und S. Tanaka, "Large-area uniform ultrahigh-  $J_c$  YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> film fabricated by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 14, Nr. 7, L21-L24, 2001, doi: 10.1088/0953-2048/14/7/101.
- [6] V. Solovyov, I. K. Dimitrov und Q. Li, "Growth of thick YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> layers via a barium fluoride process," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 26, Nr. 1, S. 13001, 2013, doi: 10.1088/0953-2048/26/1/013001.
- [7] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomar, X. Granados, T. Puig und X. Obradors, "Growth rate control and solid–gas modeling of TFA-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin film processing," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 23, Nr. 3, S. 34005, 2010, doi: 10.1088/0953-2048/23/3/034005.
- [8] V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann und M. Suenaga, "Growth rate limiting mechanisms of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films manufactured by ex situ processing," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 353, 1-2, S. 14–22, 2001, doi: 10.1016/S0921-4534(00)01652-X.
- [9] V. SOLOVYOV, H. J. WIESMANN, L. J. WU, Y. ZHU und M. SUENAGA, "EX-SITU POST-DEPOSITION PROCESSING FOR LARGE AREA Y(1)BA(2)CU(3)O(7) FILMS AND COATED TAPES," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 2001, Nr. 11, S. 2939.
- [10] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomar, X. Granados, T. Puig und X. Obradors, *Nucleation and growth rate influence on microstructure and critical currents of TFA-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> under low-pressure conditions*, 2010. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/nucleation-and-growth-rate-influence-on-microstructure-and-critical-currents-of-tfayba2cu3o7-under-lowpressure-conditions/54db9d2a3c2411c2bde41243dae84bb4>
- [11] I. Yamaguchi *et al.*, "Metal Organic Deposition of Epitaxial Y123 Films Using a Low-Cost Vacuum Technique," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 15, Nr. 2, S. 2927–2930, 2005, doi: 10.1109/TASC.2005.848645.
- [12] W. Buckel und R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*, 7. Aufl. (Lehrbuch Physik). Hoboken, NJ, Weinheim: Wiley; Wiley-VCH, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/subhh/detail.action?docID=1120662>
- [13] J. G. Bednorz und K. A. Müller, "Possible highT<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system," *Z. Physik B - Condensed Matter*, Jg. 64, Nr. 2, S. 189–193, 1986. doi: 10.1007/BF01303701. [Online]. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/article/10.1007/bf01303701>
- [14] D. F. Lee *et al.*, "R&D of RABiTS-based coated conductors: Conversion of ex situ YBCO superconductor using a novel pulsed electron-beam deposited precursor," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 426-431, S. 878–886, 2005, doi: 10.1016/j.physc.2005.02.143.
- [15] Ruben Hühne, Christoph Beyer, Bernhard Holzapfel, Carl-Georg Oertel, Ludwig Schultz und Werner Skrotzki, "Formation and destruction of cube texture in MgO films using ion beam assisted pulsed laser deposition," *Journal of Applied Physics*, Jg. 90, Nr. 2, S. 1035, 2001, doi: 10.1063/1.1379558.

- 
- [16] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno und Y. Ikeno, "In - plane aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films deposited on polycrystalline metallic substrates," *Applied Physics Letters*, Jg. 60, Nr. 6, S. 769, 1998, doi: 10.1063/1.106514.
  - [17] B. Holzapfel *et al.*, "Low angle grain boundary transport properties of undoped and doped  $\text{Y}_1\text{2}\text{3}$  thin film bicrystals," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 341-348, S. 1431–1434, 2000, doi: 10.1016/S0921-4534(00)00973-4.
  - [18] S. Fujita *et al.*, "Characteristics of REBCO Coated Conductors for 25 T Cryogen-Free Superconducting Magnet," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 25, Nr. 3, S. 1–4, 2015, doi: 10.1109/TASC.2014.2366234.
  - [19] B. Jones und C. J. Nachtsheim, "A Class of Three-Level Designs for Definitive Screening in the Presence of Second-Order Effects," *Journal of Quality Technology*, Jg. 43, Nr. 1, S. 1–15, 2017, doi: 10.1080/00224065.2011.11917841.
  - [20] K. Heine, J. Tenbrink und M. Thöner, "High - field critical current densities in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}/\text{Ag}$  wires," *Applied Physics Letters*, Jg. 55, Nr. 23, S. 2441–2443, 1989, doi: 10.1063/1.102295.
  - [21] K. Fischer *et al.*, "Technology of  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  tape fabrication with Ag and Ag alloy sheaths for electric power systems," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 11, Nr. 10, S. 995, 1998. doi: 10.1088/0953-2048/11/10/020. [Online]. Verfügbar unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-2048/11/10/020/meta>
  - [22] S. X. Dou und H. K. Liu, "Ag-sheathed  $\text{Bi}(\text{Pb})\text{SrCaCuO}$  superconducting tapes," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 6, Nr. 5, S. 297–314, 1993, doi: 10.1088/0953-2048/6/5/001.
  - [23] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann und A. Polyanskii, "High-Tc superconducting materials for electric power applications," *Nature*, Jg. 414, Nr. 6861, S. 368–377, 2001, doi: 10.1038/35104654.
  - [24] J. R. Waldram, *Superconductivity of Metals and Cuprates*. CRC Press, 2017.
  - [25] A. Gurevich, "To use or not to use cool superconductors?," *Nature Mater.*, Jg. 10, Nr. 4, S. 255–259, 2011, doi: 10.1038/nmat2991.
  - [26] C. P. Poole, T. Datta und H. A. Farach, *Copper oxide superconductors* (A Wiley-Interscience publication). New York: Wiley, 1988.
  - [27] C. P. Poole, *Handbook of superconductivity*. San Diego: Acad. Press, 2000. [Online]. Verfügbar unter: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10190853>
  - [28] A. A. Abrikosov, "The magnetic properties of superconducting alloys," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 2, Nr. 3, S. 199–208, 1957, doi: 10.1016/0022-3697(57)90083-5.
  - [29] A. Attenberger, *Elektrische Transportmessungen über definierte Korngrenzen-Strukturen in epitaktischen  $\text{Bi}_2\text{2223-Schichten}$*  (@Dresden, Techn. Univ., Diss., 2001).
  - [30] P. Komarek, *Hochstromanwendung der Supraleitung* (Teubner Studienbücher Angewandte Physik). Stuttgart: Teubner, 1995.
  - [31] D. A. Huse, M. P. A. Fisher und D. S. Fisher, "Are superconductors really superconducting?," *Nature*, Jg. 358, Nr. 6387, S. 553–559, 1992, doi: 10.1038/358553a0.
  - [32] J. L. MACMANUS-DRISCOLL *et al.*, "Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ ," in *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010, S. 327–331.
  - [33] C. Cai *et al.*, "Structural and magnetotransport properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{Y}_2\text{O}_3$  quasimultilayers," *Journal of Applied Physics*, Jg. 98, Nr. 12, S. 123906, 2005, doi: 10.1063/1.2148626.
  - [34] J. Hänisch *et al.*, "Formation and pinning properties of growth-controlled nanoscale precipitates in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{transition metal quasi-multilayers}$ ," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 19, Nr. 6, S. 534, 2006. doi: 10.1088/0953-2048/19/6/021. [Online]. Verfügbar unter: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-2048/19/6/021/meta>
  - [35] K. Matsumoto und P. Mele, "Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 23, Nr. 1, S. 14001, 2010, doi: 10.1088/0953-2048/23/1/014001.

- 
- [36] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernández und L. Schultz, "Magnetotransport and flux pinning characteristics in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$ (R=Gd,Eu,Nd) and  $(\text{Gd}_1/3\text{Eu}_1/3\text{Nd}_1/3)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  high-  $T_c$  superconducting thin films on  $\text{SrTiO}_3(100)$ ," *Phys. Rev. B*, Jg. 69, Nr. 10, S. 11669, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.104531.
  - [37] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch und L. Schultz, *Direct evidence for tailorable flux-pinning force and its anisotropy in multilayers*, 2004.
  - [38] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch und L. Schultz, *Superconductivity suppression and flux-pinning crossover in artificial multilayers of ternary (, Nd, and Eu)*, 2004.
  - [39] J. L. MACMANUS-DRISCOLL *et al.*, "Rare earth ion size effects and enhanced critical current densities in  $\text{Y}_2/3\text{Sm}_1/3\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  coated conductors," *Applied Physics Letters*, Jg. 86, Nr. 3, S. 32505, 2005, doi: 10.1063/1.1851006.
  - [40] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernández und L. Schultz, "High critical current density and its field dependence in mixed rare earth (Nd,Eu,Gd) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  thin films," *Applied Physics Letters*, Jg. 84, Nr. 3, S. 377, 2004, doi: 10.1063/1.1640802.
  - [41] K. Kitazawa *et al.*, "Electronic properties of cuprate superconductors," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 153-155, No. 1, S. 9–14, 1988, doi: 10.1016/0921-4534(88)90484-4.
  - [42] W. J. Gallagher, "Studies at IBM on anisotropy in single crystals of the high - temperature oxide superconductor  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  (invited)," *Journal of Applied Physics*, Jg. 63, Nr. 8, S. 4216–4219, 1988, doi: 10.1063/1.340237.
  - [43] M. Bauer, R. Semerad und H. Kinder, "YBCO films on metal substrates with biaxially aligned  $\text{MgO}$  buffer layers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 9, Nr. 2, S. 1502–1505, 1999. doi: 10.1109/77.784678. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1109/77.784678>
  - [44] R. Metzger, M. Bauer, K. Numssen, R. Semerad, P. Berberich und H. Kinder, "Superconducting tapes using ISD buffer layers produced by evaporation of  $\text{MgO}$  or reactive evaporation of magnesium," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 11, Nr. 1, S. 2826–2829, 2001. doi: 10.1109/77.919651. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1109/77.919651>
  - [45] U. Balachandran, "Development of Coated Conductors by Inclined Substrate Deposition," in *AIP Conference Proceedings*, Anchorage, Alaska (USA), 2004, S. 637–644, doi: 10.1063/1.1774624.
  - [46] R. Metzger, "Biaxial texturierte Pufferschicht für das epitaktische Wachstum von Hochtemperatur-Supraleitern auf technischen Substraten," Dissertation, Fakultät für Physik, Technische Universität München, 2003.
  - [47] B. Boer *et al.*, "Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBCO film growth," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 351, Nr. 1, S. 38–41, 2001, doi: 10.1016/S0921-4534(00)01687-7.
  - [48] A. Goyal *et al.*, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thick films on biaxially textured metals," *Applied Physics Letters*, Jg. 69, Nr. 12, S. 1795–1797, 1996, doi: 10.1063/1.117489.
  - [49] Pahlke P., "Wachstum, Pinningeigenschaften und Granularität von dicken  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$ -Schichten auf texturierten metallischen Substraten," Dissertation, Technische Universität Dresden, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-233720>
  - [50] J. Wiesmann, "Wachstum von biaxial texturierten  $\text{YSZ}$ -Dünnfilmen mittels ionen-strahlunterstützter Deposition," Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 1998.
  - [51] A. Usoskin *et al.*, "Large area YBCO-coated stainless steel tapes with high critical currents," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 13, Nr. 2, S. 2452–2457, 2003, doi: 10.1109/TASC.2003.811819.
  - [52] J. Dzick *et al.*, "YSZ buffer layers on large technical substrates," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 9, Nr. 2, S. 2248–2251, 1999, doi: 10.1109/77.784917.
  - [53] C. Hoffmann, "YBCO-Dauerbeschichtung auf sehr großen Flächen," Dissertation, Fakultät für Physik, Technische Universität München, 2003.
  - [54] C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe und R. H. Hammond, "Deposition of in-plane textured  $\text{MgO}$  on amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substrates by ion-beam-assisted deposition and comparisons with ion-beam-assisted deposited yttria-stabilized-zirconia," *Applied Physics Letters*, Jg. 71, Nr. 20, S. 2955–2957, 1997, doi: 10.1063/1.120227.

- 
- [55] N. Peng, J. Yuan, D. Zheng und W. Y. Liang, "On the effect of Ni substitution in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - delta," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 4, 1S, S313-S315, 1991. doi: 10.1088/0953-2048/4/1s/090. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-2048/4/1s/090>
  - [56] D. P. Norton *et al.*, "Epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films on rolled-textured metals for high-temperature superconducting applications," *Materials Science and Engineering: B*, Jg. 56, 2-3, S. 86–94, 1998, doi: 10.1016/S0921-5107(98)00230-X.
  - [57] K. Yvon und M. François, "Crystal structures of high-Tc oxides," *Z. Physik B - Condensed Matter*, Jg. 76, Nr. 4, S. 413–444, 1989. doi: 10.1007/BF01307892. [Online]. Verfügbar unter: <https://link.springer.com/article/10.1007/bf01307892>
  - [58] Sorley S. M., Campion R.P. und King P.J., "Growth and characterization of (110) oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films," *Inst. Phys. Conf.*, Nr. 158, S. 249–252, 1997.
  - [59] D. N. Zheng *et al.*, "Magnetic susceptibilities, critical fields, and critical currents of Co- and Zn-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ," *Phys. Rev. B*, Jg. 49, Nr. 2, S. 1417–1426, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.1417.
  - [60] D. R. Lide, Hg. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 75. Aufl. Boca Raton: CRC Press, 1994.
  - [61] H. Hilgenkamp und J. Mannhart, "Grain boundaries in high-Tc superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, Jg. 74, Nr. 2, S. 485–549, 2002, doi: 10.1103/RevModPhys.74.485.
  - [62] R. Gross und B. Mayer, "Transport processes and noise in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\delta$  grain boundary junctions," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 180, 1-4, S. 235–242, 1991, doi: 10.1016/0921-4534(91)90673-M.
  - [63] K. Knoth, *Chemisch abgeschiedene Lanthanzirkonatpufferschichten auf technischen Substraten zur Realisierung von Yttriumbariumkupferoxidbandleitern*, 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2006. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/gbv/detail.action?docID=5023265>
  - [64] R. W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films," *Chem. Mater.*, Jg. 9, Nr. 11, S. 2325–2340, 1997, doi: 10.1021/cm970286f.
  - [65] C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Burlington: Elsevier Science, 1990. [Online]. Verfügbar unter: <http://gbv.eblib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1821963>
  - [66] A. Giessmann, *Substrat- und Textilbeschichtung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
  - [67] P. C. McIntyre, M. J. Cima und M. F. Ng, "Metalorganic deposition of high-Tc  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ - $\delta$  thin films from trifluoroacetate precursors onto (100)  $\text{SrTiO}_3$ ," *Journal of Applied Physics*, Jg. 68, Nr. 8, S. 4183–4187, 1990, doi: 10.1063/1.346233.
  - [68] F. Parmigiani, G. Chiarello, N. Ripamonti, H. Goretzki und U. Roll, "Observation of carboxylic groups in the lattice of sintered  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ - $\delta$  high-Tc superconductors," *Phys. Rev. B*, Jg. 36, Nr. 13, S. 7148–7150, 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.36.7148.
  - [69] P. M. Mankiewich, J. H. Scofield, W. J. Skocpol, R. E. Howard, A. H. Dayem und E. Good, "Reproducible technique for fabrication of thin films of high transition temperature superconductors," *Room 4D-335, AT&T Bell Laboratories, Holmdel, New Jersey 07733*, Jg. 51:21, 1987. doi: 10.1063/1.98513. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.osti.gov/biblio/5829086>
  - [70] M. W. Rupich, D. T. Verebelyi, W. Zhang, T. Kodenkandath und X. Li, "Metalorganic Deposition of YBCO Films for Second-Generation High-Temperature Superconductor Wires," *MRS Bull.*, Jg. 29, Nr. 8, S. 572–578, 2004, doi: 10.1557/mrs2004.163.
  - [71] H. Eloussifi *et al.*, "Thermal decomposition of barium trifluoroacetate thin films," *Thermochimica Acta*, Jg. 556, S. 58–62, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.01.022.
  - [72] Y. Chen, C. Wu, G. Zhao und C. You, "An advanced low-fluorine solution route for fabrication of high-performance YBCO superconducting films," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 25, Nr. 6, S. 69501, 2012, doi: 10.1088/0953-2048/25/6/069501.
  - [73] Y. Chen, G. Zhao, L. Lei und X. Liu, "High rate deposition of thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\delta$  superconducting films using low-fluorine solution," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 20, Nr. 3, S. 251–255, 2007, doi: 10.1088/0953-2048/20/3/024.

- 
- [74] X. Zhao, P. Zhang, Y. Wang, J. Xiong und B. Tao, "Decomposition and Oriented Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$  Films Prepared with Low Fluorine TFA-MOD Approach," *Advances in Condensed Matter Physics*, Jg. 2013, Nr. 12, S. 1–5, 2013, doi: 10.1155/2013/532181.
- [75] V. Matias und J. Talvacchio, Hg. *Frontiers in superconducting materials - new materials and applications: Symposium held December 1 - 4, 2003, Boston, Massachusetts, U.S.A. ; [proceedings of Symposium EE, "Frontiers in Superconducting Materials - New Materials and Applications", held at the 2003 MRS fall meeting]* (Materials Research Society symposium proceedings EXS, Extended summaries 3). Warrendale, Pa.: MRS, 2004.
- [76] M. W. Rupich *et al.*, "Progress on MOD/RABiTSTM 2G HTS wire," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 412-414, S. 877–884, 2004. doi: 10.1016/j.physc.2004.02.202. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453404007919>
- [77] T. Araki und I. Hirabayashi, "Review of a chemical approach to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$ -coated superconductors—metalorganic deposition using trifluoroacetates," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 16, Nr. 11, R71-R94, 2003, doi: 10.1088/0953-2048/16/11/R01.
- [78] J. Wang, I. Monot, M. Hervieu, J. Provost und G. Desgardin, "Evidence of carbon retention in ceramics and its effect on the superconducting properties," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 9, Nr. 2, S. 69–75, 1996, doi: 10.1088/0953-2048/9/2/002.
- [79] X. Obradors *et al.*, "Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$  thin films based on trifluoroacetate solutions," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 25, Nr. 12, S. 123001, 2012, doi: 10.1088/0953-2048/25/12/123001.
- [80] M. Falter, W. Häßler, B. Schlobach und B. Holzapfel, "Chemical solution deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$  films by dip coating," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 372-376, S. 46–49, 2002, doi: 10.1016/S0921-4534(02)00738-4.
- [81] T. Araki, I. Hirabayashi, J. Shibata und Y. Ikuhara, "High critical current density scheme of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$  films by the metalorganic deposition using trifluoroacetates," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 15, Nr. 6, S. 913–916, 2002, doi: 10.1088/0953-2048/15/6/313.
- [82] M. Yoshizumi, I. Seleznev und M. J. Cima, "Reactions of oxyfluoride precursors for the preparation of barium yttrium cuprate films," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 403, Nr. 3, S. 191–199, 2004, doi: 10.1016/j.physc.2003.12.004.
- [83] M. Yoshizumi, D. Wesolowski und M. J. Cima, "Determination of HF partial pressure during ex situ conversion of YBCO precursors," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 423, 3-4, S. 75–82, 2005, doi: 10.1016/j.physc.2005.02.008.
- [84] P. C. McIntyre, M. J. Cima und A. Roshko, "Epitaxial nucleation and growth of chemically derived  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$  thin films on (001)  $\text{SrTiO}_3$ ," *Journal of Applied Physics*, Jg. 77, Nr. 10, S. 5263–5272, 1995, doi: 10.1063/1.359278.
- [85] Y. Nakabayashi *et al.*, "The Orthorhombic-Tetragonal Phase Transformation and Oxygen Deficiency in  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Jg. 27, Part 2, No. 1, L64-L66, 1988, doi: 10.1143/JJAP.27.L64.
- [86] Tallon, Bernhard, Shaked, Hitterman und Jorgensen, "Generic superconducting phase behavior in high-T<sub>c</sub> cuprates: T<sub>c</sub> variation with hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ," *Phys. Rev. B*, Jg. 51, Nr. 18, S. 12911–12914, 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.12911.
- [87] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Burlet, J. Y. Henry und G. Lapertot, "Investigation of the spin dynamics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\text{x}}$  by inelastic neutron scattering," *Physica B: Condensed Matter*, Jg. 169, 1-4, S. 58–65, 1991, doi: 10.1016/0921-4526(91)90208-V.
- [88] Breit *et al.*, "Evidence for chain superconductivity in near-stoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals," *Phys. Rev. B*, Jg. 52, Nr. 22, S. 15727–15730, 1995, doi: 10.1103/physrevb.52.r15727.
- [89] J. M. Tranquada *et al.*, "Antiferromagnetism in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ," *Phys. Rev. B*, Jg. 38, Nr. 4, S. 2477–2485, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.2477.
- [90] R. Teranishi *et al.*, "Fabrication of YBCO film by TFA-MOD process at low-pressure atmosphere," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 412-414, S. 920–925, 2004, doi: 10.1016/j.physc.2004.01.117.
- [91] Gasiorek S., *Solid Phase Epitaxial Regrowth of alkali ion irradiated a-quartz*, 2004.

- 
- [92] R. W. Schwartz, J. A. Voigt, B. A. Tuttle, D. A. Payne, T. L. Reichert und R. S. DaSalla, "Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films," *J. Mater. Res.*, Jg. 12, Nr. 2, S. 444–456, 1997, doi: 10.1557/JMR.1997.0066.
  - [93] D. Meschede, Hg. *Gerthsen Physik*, 25. Aufl. (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2015.
  - [94] R. W. Schwartz, T. Schneller und R. Waser, "Chemical solution deposition of electronic oxide films," *Comptes Rendus Chimie*, Jg. 7, Nr. 5, S. 433–461, 2004. doi: 10.1016/j.crci.2004.01.007. [Online]. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2004.01.007>
  - [95] R. ROY, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation," *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 52, Nr. 6, S. 344, 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11945.x.
  - [96] F. Granozio und U. S. Di Uccio, "Simple model for the nucleation of (0 0 1) and (1 0 0) oriented grains in YBCO films," *Journal of Crystal Growth*, Jg. 174, 1-4, S. 409–416, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(96)01136-0.
  - [97] R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai und M. D. Galloway, "Effect of oxygen pressure on the synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films by post - deposition annealing," *Journal of Applied Physics*, Jg. 69, Nr. 9, S. 6569–6585, 1991, doi: 10.1063/1.348868.
  - [98] R. Bormann und J. Nölting, "Stability limits of the perovskite structure in the Y - Ba - Cu - O system," *Applied Physics Letters*, Jg. 54, Nr. 21, S. 2148–2150, 1989, doi: 10.1063/1.101513.
  - [99] R. H. Hammond und R. Bormann, "Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 162-164, S. 703–704, 1989, doi: 10.1016/0921-4534(89)91218-5.
  - [100] R. W. Vook, "Nucleation And Growth Of Thin Films," *Opt. Eng.*, Jg. 23, Nr. 3, 1984, doi: 10.1117/12.7973291.
  - [101] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Aufl. (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. [Online]. Verfügbar unter: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1581352>
  - [102] F. Miletto Granozio, M. Salluzzo, U. S. Di Uccio, I. Maggio-Aprile und Ø. Fischer, "Competition between a - axis and c -axis growth in superconducting  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films," *Phys. Rev. B*, Jg. 61, Nr. 1, S. 756–765, 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.756.
  - [103] X. Obradors *et al.*, "Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 482, S. 58–67, 2012, doi: 10.1016/j.physc.2012.04.020.
  - [104] C. Kittel und S. Hunklinger, *Einführung in die Festkörperphysik*, 15. Aufl. München: Oldenbourg, 2013.
  - [105] V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann und M. Suenaga, "A new method of HF control for synthesizing YBCO using the  $\text{BaF}_2$  ex situ process," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 16, Nr. 11, L37-L39, 2003, doi: 10.1088/0953-2048/16/11/L01.
  - [106] D. Chambonnet, D. Keller und C. Belouet, "Control of the 2D/3D transition of the growth mechanism in the YBCO/ $\text{Ce}_1\text{-xLaxO}_2\text{-x/2SrTiO}_3$  system," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 302, 2-3, S. 198–206, 1998, doi: 10.1016/S0921-4534(98)00203-2.
  - [107] R. Feenstra *et al.*, "Characterization of Phase Evolution in YBCO Coated Conductors Produced by the Ex Situ  $\text{BaF}_2$  Process," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 17, Nr. 2, S. 3254–3258, 2007, doi: 10.1109/TASC.2007.899994.
  - [108] Y. Zhu, C.-F. Tsai und H. Wang, "Atomic interface sequence, misfit strain relaxation and intrinsic flux-pinning defects in different  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  heterogeneous systems," *Supercond. Sci. Technol.*, Jg. 26, Nr. 2, S. 25009, 2013, doi: 10.1088/0953-2048/26/2/025009.
  - [109] F. List, E. Specht, L. Heatherly, K. Leonard, S. Sathyamurthy und D. Kroeger, "Crystalline phase development during vacuum conversion of thin barium fluoride precursor films on metallic substrates," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 391, Nr. 4, S. 350–362, 2003, doi: 10.1016/S0921-4534(03)00965-1.

- 
- [110] K. Siebertz, D. van Bebber und T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [111] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, 10. Aufl. (Hanser eLibrary). München: Hanser, 2020.
- [112] E. E. Lewis, *Introduction to reliability engineering*, 2. Aufl. New York, Chichester: Wiley, 1996.
- [113] I. Frost, *Statistische Testverfahren, Signifikanz und p-Werte: Allgemeine Prinzipien verstehen und Ergebnisse angemessen interpretieren* (Essentials). Wiesbaden, Heidelberg: Springer VS, 2017.
- [114] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*. Hoboken, NJ: Wiley, 2020.
- [115] R. E. Kass und A. E. Raftery, "Bayes Factors," *Journal of the American Statistical Association*, Jg. 90, Nr. 430, S. 773–795, 1995, doi: 10.1080/01621459.1995.10476572.
- [116] K. P. Burnham und D. R. Anderson, "Multimodel Inference," *Sociological Methods & Research*, Jg. 33, Nr. 2, S. 261–304, 2004, doi: 10.1177/0049124104268644.
- [117] M. H. Kutner, C. J. Nachtsheim, J. Neter und W. Li, *Applied linear statistical models*, 5. Aufl. (McGraw-Hill/Irwin series Operations and decision sciences). Boston, Mass.: McGraw-Hill Irwin, 2005. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.loc.gov/catdir/bios/mh042/2004052447.html>
- [118] R. Kniep, "W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse (Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis), Band 24, Springer-Verlag 1989. 300 Seiten, Preis: DM 198.-," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Jg. 94, Nr. 2, S. 205–206, 1990, doi: 10.1002/bbpc.19900940224.
- [119] A. Hammer. "Thermal Analysis of Polymers." [Online.] Verfügbar: <https://www.mt.com/sg/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-of-polymers.html>
- [120] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl. (Studium). Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [121] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* (Springer Series in Optical Sciences Ser v. 45). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=6594432>
- [122] J. Schawe. "Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven: Grundlagen." [Online.] Verfügbar: [https://www.mt.com/int/de/home/applications/Application\\_Browse\\_Laboratory\\_Analytics/Application\\_Browse\\_thermal\\_analysis/TA\\_UserCom.html](https://www.mt.com/int/de/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/Application_Browse_thermal_analysis/TA_UserCom.html)
- [123] Riesen R. "Einfluss der Heizrate: Schmelzen und chemische Reaktion." [Online.] Verfügbar: [https://www.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge5/TA\\_UserCom\\_Chem.pdf](https://www.mt.com/dam/LabTec/documents/TA-Applikationsberichte/Folge5/TA_UserCom_Chem.pdf)
- [124] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, 3. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley, 1999. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley033/97046872.html>
- [125] P. Roura *et al.*, "Thermal analysis of metal organic precursors for functional oxide preparation: Thin films versus powders," *Thermochimica Acta*, Jg. 601, S. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.tca.2014.12.016.
- [126] R. Hayasaka *et al.*, "Investigation of the crystallization process of CSD-ErBCO on IBAD-substrate via DSD approach," *Scientific reports*, Early Access. doi: 10.1038/s41598-020-76848-y.
- [127] E. F. Talantsev und J. L. Tallon, "Universal self-field critical current for thin-film superconductors," *Nat Commun*, Early Access. doi: 10.1038/ncomms8820.
- [128] J. Farjas, J. Camps, P. Roura, S. Ricart, T. Puig und X. Obradors, "The thermal decomposition of barium trifluoroacetate," *Thermochimica Acta*, Jg. 544, S. 77–83, 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.06.020.
- [129] M. Nasui, R. B. Mos, T. Petrisor, M. S. Gabor, R. A. Varga und L. Ciontea, "Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate  $[Cu(CH_3CH_2COO)_2 \cdot 2H_2O]$ ," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Jg. 92, Nr. 2, S. 439–444, 2011, doi: 10.1016/j.jaat.2011.08.005.
- [130] H. L. Lai, K. Pitt und D. Q. M. Craig, "Characterisation of the thermal properties of ethylcellulose using differential scanning and quasi-isothermal calorimetric approaches," *International journal of pharmaceutics*, Early Access. doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.11.013.

- 
- [131] J. T. Dawley, P. G. Clem, T. J. Boyle, L. M. Ottley, D. L. Overmyer und M. P. Siegal, "Rapid processing method for solution deposited  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-\delta$  thin films," *Physica C: Superconductivity*, Jg. 402, 1-2, S. 143–151, 2004, doi: 10.1016/j.physc.2003.09.072.
- [132] T. Araki *et al.*, "Growth model and the effect of CuO nanocrystallites on the properties of chemically derived epitaxial thin films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-x$ ," *Journal of Applied Physics*, Jg. 92, Nr. 6, S. 3318–3325, 2002, doi: 10.1063/1.1499985.
- [133] L. Xiao, D. K. J. Lin und F. Bai, "Constructing Definitive Screening Designs Using Conference Matrices," *Journal of Quality Technology*, Jg. 44, Nr. 1, S. 2–8, 2012, doi: 10.1080/00224065.2012.11917877.
- [134] M. P. Paranthaman *et al.*, "Fabrication of high  $\text{J}/\text{sub c}$ / $\text{YBa}/\text{sub 2}/\text{Cu}/\text{sub 3}/\text{O}/\text{sub 7-}\gamma$ / tapes using the newly developed lanthanum manganate single buffer layers," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, Jg. 13, Nr. 2, S. 2481–2483, 2003, doi: 10.1109/TASC.2003.811826.

# 7 Anhang

Tabelle 7-1: Siedepunkte der einwertigen Alkohole (OH-Mix) bei 1013 mbar [VDI-Wärmeatlas 2013 zum Ansetzen der Präkursorenlösungen

Alkohol	Anzahl C-Atome	Siedetemperatur (°C)
Methanol	1	64,5
Ethanol	2	78,2
Butan-1-ol	3	97,2
Propan-1-ol	4	117,8
Pentan-1-ol	5	137,9
Hexan-1-ol	6	157,7
Heptan-1-ol	7	176,6
Oktan-1-ol	8	195,4
Nonan-1-ol	9	214
Decan-1-ol	10	228
Undecan-1-ol	11	241
Dodecan-1-ol	12	259
Tridecan-1-ol	13	274
Tetradecan-1-ol	14	289

Tabelle 7-2: Berechnung des Volumenstroms  $Q$  an Präkursorenlösung für die gewünschte Schichtdicke bei der Schlitzdüsenbeschichtung

Symbol	Größe	Einheit
$V_{\text{Lsg.}}$	Volumen der Lösung	$\text{m}^3$
$V_{\text{Kristall}}$	Volumen des Kristalls	$\text{m}^3$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$b$	Breite	$\text{m}$
$h$	Höhe	$\text{m}$
$l$	Länge	$\text{m}$
$t$	Zeit	$\text{h}$
$v$	Geschwindigkeit	$\text{m/s}$
$\rho$	Kristall-Dichte	$\text{kg/m}^3$
$m$	Kristall-Masse	$\text{kg}$
$M$	molare Masse	$\text{kg/mol}$
$n$	Stoffmenge	$\text{mol}$
$C$	Konzentration	$\text{mol/m}^3$
$Q = h b \rho v M^{-1} C^{-1}$		<b>Volumenstrom</b>
		<b><math>\text{m}^3/\text{s}</math></b>

Tabelle 7-3: Alle Werte der DSD(A)-Versuchsreihe für  $T_{c,50}$  und  $A_{RK}$  sowie FWHM

DSD(A)-Versuch	$T_{c,50}$ (K)		$A_{RK}$ (-)		FWHM (°)	
	v-Probe	h-Probe	v-Probe	h-Probe	v-Probe	h-Probe
1	82,3	57,8	186,91	126,28	4,52	5,69
2	84,4	85,6	170,87	204,58	6,06	4,87
3	79,4	---	114,32	114,54	5,84	7,74
4	85,8	88,1	285,64	217,12	3,01	3,69
5	85	81	145,5	113,88	5,53	5,28
6	88	87,3	334,29	227,57	3,29	4,03
7	84,2	32,9	135,94	96,33	7,87	8,81
8	78,1	---	89,35	201,79	3,34	3,46
9	---	---	95,35	93,89	6,57	7,04
10	88,8	88,6	340,97	239,99	3,22	3,85
11	77,9	58	139,09	131,89	9,51	5,86
12	89,1	89	361,96	265,23	3,08	3,59
13	86,9	82,1	181,96	126,08	3,89	4,46
14	85,1	54,8	237,90	163,28	3,97	5,17

Tabelle 7-4: Alle Werte der optimierten DSD(A)-Proben für  $T_{c,50}$  und  $A_{RK}$  sowie FWHM

DSD(A)-Probe	$T_{c,50}$ (K)	$A_{RK}$ (-)	FWHM (°)
CeO <sub>2</sub> _0,3	89,6	183,18	3,70
CeO <sub>2</sub> _0,2	88,4	376,29	3,55
LMO_0,3	85,3	190,10	2,05
LMO_0,2	87,5	422,69	1,83
LMO_790	87,3	484,13	1,88

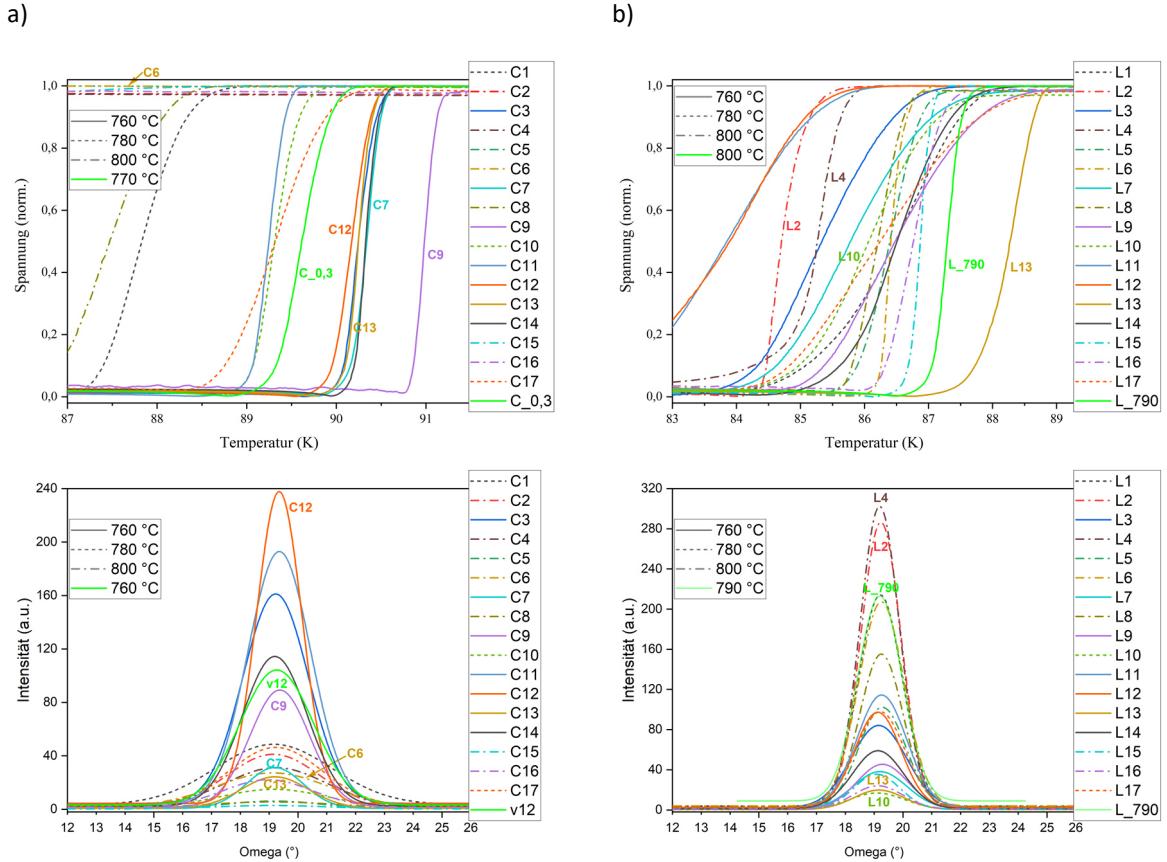


Abbildung 7-1: Ergebnisse für  $T_c$  und der RK der DSD(B)-Versuchsreihe auf a)  $\text{CeO}_2$  und b) LMO im Vergleich mit der jeweils besten DSD(A)-Probe (hellgrün) mit kompletter Legende

